

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 J K N S - 1 9 - P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 8 / 0 2 6 6 1	国際出願日 (日.月.年) 1 7 . 0 6 . 9 8	優先日 (日.月.年) 1 7 . 0 6 . 9 7
出願人 (氏名又は名称) コ ニ シ 株 式 会 社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 5 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☒ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

2. ☒ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び／又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願と共に提出されたもの

☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの

☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない

☐ この国際調査機関が書換えたもの

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により
国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこ
の国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの1の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 48 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
文脈上、各成分に係る記載の関係が不明であり、いかなる成分を構成成分とする樹脂組成物に関するものであるのか、特定して把握することができない。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの2の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-45に記載の発明は、特定のウレタン系樹脂の製造方法に係るものであり、請求の範囲46-54に記載の発明は、上記方法で製造されたウレタン系樹脂及び/または全く別異の変成シリコン樹脂にさらに特定の特徴的な技術事項を付加してなるものと認められ、単一の技術的概念を構成する連関した一群の発明であるものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G18/83, C08G59/40, C08L63/00, C08L75/00,
C08G77/458

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G18/00-18/87, C08G59/00-59/72,
C08L63/00-63/10, C08L75/00-75/16,
C08G77/00-77/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US, 4067844, A (Tremco Incorporated) 10. 1月. 1978 (10. 01. 78) クレーム、実施例&DE, 2754 545, A1&FR, 2375269, A1	1-46 49-52
X Y	JP, 63-68625, A (ヘンケル・コマンデイトゲゼルシャ フト・アウフ・アクティーン) 28. 3月. 1988 (28. 0 3. 88) 特許請求の範囲&DE, 3629237, A1&EP, 261409, A1&US, 4857623, A	1, 2, 4-46 49-52
X Y	JP, 51-73561, A (インモント・コーポレーション) 2 5. 6月. 1976 (25. 06. 76) 特許請求の範囲&DE, 2551275, A1&US, 3979344, A&FR, 229	1, 2, 4-46 49-52

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 08. 98

国際調査報告の発送日

08.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和



4 J

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3459



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	2015, A1	
X	J P, 2-99579, A (バスフ・コーポレーション) 11. 4	1, 2,
Y	月. 1990 (11. 04. 90) 特許請求の範囲&EP, 353	4-46
	551, A1&US, 4889903, A	49-52
X	J P, 2-102287, A (バスフ・コーポレーション) 13.	1, 2,
Y	4月. 1990 (13. 04. 90) 特許請求の範囲&EP, 35	4-46
	5426, A1&US, 4894426, A	49-52
X	J P, 3-140388, A (バスフ・コーポレーション) 14.	1, 2,
Y	6月. 1991 (14. 06. 91) 特許請求の範囲&EP, 36	4-46
	3685, A1&US, 4954598, A&US, 509705	49-52
	3, A	
X	J P, 3-281682, A (ビーエーエスエフ、コーポレーショ	1, 2,
Y	ン) 12. 12月. 1991 (12. 12. 91) 特許請求の範囲	4-46
	&EP, 450105, A1	49-52
X	J P, 6-500584, A (ヘンケル・コマンディットゲゼルシ	1, 2,
Y	ャフト・アウフ・アクチェン) 20. 1月. 1994 (20. 0	4-46
	1. 94) 請求の範囲&WO, 92/05227, A1&EP, 5	49-52
	49627, A1&US, 5525654, A	
X	J P, 5-505845, A (コートールズ コーティングス	1, 2,
Y	(ホールディングス) リミテッド) 26. 8月. 1993 (2	4-46
	6. 08. 93) 請求の範囲 &WO, 91/14747, A1&	49-52
	EP, 521983, A1&US, 5290601, A	
X	J P, 3-63061, A (三洋化成工業株式会社) 19. 3月.	1, 2,
Y	1991 (19. 03. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4-46
		49-52
X	J P, 8-53528, A (オーエスアイ・スペシャルティーズ・	1, 2,
Y	インコーポレーテッド) 27. 2月. 1996 (27. 02. 9	4-46
	6) 特許請求の範囲&EP, 676403, A1	49-52
Y	J P, 7-188634, A (コニシ株式会社) 25. 7月. 19	49-52
	95 (25. 07. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	J P, 5-271389, A (株式会社タイルメント) 19. 10	49-52
	月. 1993 (19. 10. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーな	
	し)	
Y	J P, 5-124017, A (セメダイン株式会社) 21. 5月.	49-52
	1993 (21. 05. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	J P, 5-9267, A (横浜ゴム株式会社) 19. 1月. 199	49-52
	3 (19. 01. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	J P, 4-1220, A (コニシ株式会社) 6. 1月. 1992	49-52
	(06. 01. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	J P, 3-103426, A (旭電化工業株式会社) 30. 4月.	49-52
	1991 (30. 04. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 63-273630, A (横浜ゴム株式会社) 10. 11 月. 1988 (10. 11. 88) 特許請求の範囲 (ファミリーな し)	49-52
Y	J P, 63-273629, A (横浜ゴム株式会社) 10. 11 月. 1988 (10. 11. 88) 特許請求の範囲 (ファミリーな し)	49-52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08G18/83, C08G59/40, C08L63/00, C08L75/00, C08G77/458

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08G18/00-18/87, C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10,
C08L75/00-75/16, C08G77/00-77/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US, 4067844, A (Tremco Incorporated), 10 January, 1978 (10. 01. 78), Claims ; Examples & DE, 2754545, A1 & FR, 2375269, A1	1-46 49-52
X Y	JP, 63-68625, A (Henkel KGaA), 28 March, 1988 (28. 03. 88), Claims & DE, 3629237, A1 & EP, 261409, A1 & US, 4857623, A	1, 2, 4-46 49-52
X Y	JP, 51-73561, A (Inmont Corp.), 25 June, 1976 (25. 06. 76), Claims & DE, 2551275, A1 & US, 3979344, A & FR, 2292015, A1	1, 2, 4-46 49-52
X Y	JP, 2-99579, A (BASF Corp.), 11 April, 1990 (11. 04. 90), Claims & EP, 353551, A1 & US, 4889903, A	1, 2, 4-46 49-52

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 August, 1998 (28. 08. 98)Date of mailing of the international search report
8 September, 1998 (08. 09. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02661

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-102287, A (BASF Corp.), 13 April, 1990 (13. 04. 90),	1, 2, 4-46
Y	Claims & EP, 355426, A1 & US, 4894426, A	49-52
X	JP, 3-140388, A (BASF Corp.), 14 June, 1991 (14. 06. 91),	1, 2, 4-46
Y	Claims & EP, 363685, A1 & US, 4954598, A & US, 5097053, A	49-52
X	JP, 3-281682, A (BASF Corp.), 12 December, 1991 (12. 12. 91),	1, 2, 4-46
Y	Claims & EP, 450105, A1	49-52
X	JP, 6-500584, A (Henkel KGaA), 20 January, 1994 (20. 01. 94),	1, 2, 4-46
Y	Claims & WO, 92/05227, A1 & EP, 549627, A1 & US, 5525654, A	49-52
X	JP, 5-505845, A (Coutouls Coating (Holdings) Ltd.),	1, 2, 4-46
Y	26 August, 1993 (26. 08. 93), Claims & WO, 91/14747, A1 & EP, 521983, A1 & US, 5290601, A	49-52
X	JP, 3-63061, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 19 March, 1991 (19. 03. 91),	1, 2, 4-46
Y	Claims (Family: none)	49-52
X	JP, 8-53528, A (OSI Specialities, Inc.), 27 February, 1996 (27. 02. 96),	1, 2, 4-46
Y	Claims & EP, 676403, A1	49-52
Y	JP, 7-188634, A (Konishi Co., Ltd.), 25 July, 1995 (25. 07. 95), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 5-271389, A (Tilement Corp.), 19 October, 1993 (19. 10. 93), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 5-124017, A (Cemedine Co., Ltd.), 21 May, 1993 (21. 05. 93), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 5-9267, A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 19 January, 1993 (19. 01. 93), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 4-1220, A (Konishi Co., Ltd.), 6 January, 1992 (06. 01. 92), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 3-103426, A (Asahi Denka Kogyo K.K.), 30 April, 1991 (30. 04. 91), Claims (Family: none)	49-52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02661

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 63-273630, A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 November, 1988 (10. 11. 88), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 63-273629, A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 November, 1988 (10. 11. 88), Claims (Family: none)	49-52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02661

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 48
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The contextual relation among the components is unclear, so that what constituents constitute the resin composition cannot be grasped specifically.

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The group of inventions of claims 1 to 45 pertains to processes for the preparation of specific urethane resins, while the group of inventions of claims 46 to 54 are considered as relating to those attained by adding a specific characteristic technical matter to the urethane resins prepared by the above processes and/or entirely different modified silicone resins. Such being the case, the two groups of inventions are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single technical concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G18/83, C08G59/40, C08L63/00, C08L75/00,
C08G77/458

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G18/00-18/87, C08G59/00-59/72,
C08L63/00-63/10, C08L75/00-75/16,
C08G77/00-77/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US, 4067844, A (Tremco Incorporated) 10. 1月. 1978 (10. 01. 78) クレーム、実施例&DE, 2754 545, A1&FR, 2375269, A1	1-46 49-52
X Y	JP, 63-68625, A (ヘンケル・コマンデイトゲゼルシャ フト・アウフ・アクティーン) 28. 3月. 1988 (28. 0 3. 88) 特許請求の範囲&DE, 3629237, A1&EP, 261409, A1&US, 4857623, A	1, 2, 4-46 49-52
X Y	JP, 51-73561, A (インモント・コーポレーション) 2 5. 6月. 1976 (25. 06. 76) 特許請求の範囲&DE, 2551275, A1&US, 3979344, A&FR, 229	1, 2, 4-46 49-52

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 08. 98

国際調査報告の発送日

08.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4 J

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	2015, A1	
X	J P, 2-99579, A (バスフ・コーポレーション) 11. 4月. 1990 (11. 04. 90) 特許請求の範囲&EP, 353	1, 2, 4-46
Y	551, A1&US, 4889903, A	49-52
X	J P, 2-102287, A (バスフ・コーポレーション) 13. 4月. 1990 (13. 04. 90) 特許請求の範囲&EP, 35	1, 2, 4-46
Y	5426, A1&US, 4894426, A	49-52
X	J P, 3-140388, A (バスフ・コーポレーション) 14. 6月. 1991 (14. 06. 91) 特許請求の範囲&EP, 36	1, 2, 4-46
Y	3685, A1&US, 4954598, A&US, 5097053, A	49-52
X	J P, 3-281682, A (ビーエーエスエフ、コーポレーション) 12. 12月. 1991 (12. 12. 91) 特許請求の範囲	1, 2, 4-46
Y	&EP, 450105, A1	49-52
X	J P, 6-500584, A (ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチュエン) 20. 1月. 1994 (20. 01. 94) 請求の範囲&WO, 92/05227, A1&EP, 5	1, 2, 4-46
Y	49627, A1&US, 5525654, A	49-52
X	J P, 5-505845, A (コートールズ コーディングス (ホールディングス) リミテッド) 26. 8月. 1993 (26. 08. 93) 請求の範囲 &WO, 91/14747, A1&EP, 521983, A1&US, 5290601, A	1, 2, 4-46
Y		49-52
X	J P, 3-63061, A (三洋化成工業株式会社) 19. 3月. 1991 (19. 03. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 4-46
Y		49-52
X	J P, 8-53528, A (オーエスアイ・スペシャルティーズ・インコーポレーテッド) 27. 2月. 1996 (27. 02. 96) 特許請求の範囲&EP, 676403, A1	1, 2, 4-46
Y		49-52
Y	J P, 7-188634, A (コニシ株式会社) 25. 7月. 1995 (25. 07. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	49-52
Y	J P, 5-271389, A (株式会社タイルメント) 19. 10月. 1993 (19. 10. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	49-52
Y	J P, 5-124017, A (セメダイン株式会社) 21. 5月. 1993 (21. 05. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	49-52
Y	J P, 5-9267, A (横浜ゴム株式会社) 19. 1月. 1993 (19. 01. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	49-52
Y	J P, 4-1220, A (コニシ株式会社) 6. 1月. 1992 (06. 01. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	49-52
Y	J P, 3-103426, A (旭電化工業株式会社) 30. 4月. 1991 (30. 04. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	49-52

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 63-273630, A (横浜ゴム株式会社) 10. 11 月. 1988 (10. 11. 88) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	49-52
Y	J P, 63-273629, A (横浜ゴム株式会社) 10. 11 月. 1988 (10. 11. 88) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	49-52

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの1の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 48 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
文脈上、各成分に係る記載の関係が不明であり、いかなる成分を構成成分とする樹脂組成物に関するものであるのか、特定して把握することができない。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの2の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-45に記載の発明は、特定のウレタン系樹脂の製造方法に係るものであり、請求の範囲46-54に記載の発明は、上記方法で製造されたウレタン系樹脂及び/または全く別異の変成シリコン樹脂にさらに特定の特徴的な技術事項を付加してなるものと認められ、単一の技術的概念を構成する連関した一群の発明であるものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

特許協力条約に基づく国際出願

願 書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

国際出願番号	受理官庁記入欄
国際出願日	PCT 17.6.98
(受付印)	受領印
出願人又は代理人の書類記号 (希望する場合、最大12字) JKNS-19-PCT	

第 I 欄 発明の名称

ウレタン系樹脂の製造方法及びウレタン系樹脂組成物

第 II 欄 出願人

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

コニシ株式会社 KONISHI CO., LTD.
〒541-0045 日本国大阪府大阪市中央区道修町
1丁目6番10号
6-10, Doshomachi 1-chome, Chuou-ku, Osaka-shi,
Osaka-fu 541-0045 JAPAN

☐ この欄に記載した者は、
発明者でもある。

電話番号:
06-228-2811

ファクシミリ番号:

加入電話番号:

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☒ 米国を除くすべての指定国 ☐ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

第 III 欄 その他の出願人又は発明者

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

佐藤 慎一 SATO Shinichi
〒338-0832 日本国埼玉県浦和市西堀5丁目3番35号
コニシ株式会社浦和研究所内
C/O KONISHI CO., LTD. URAWA RESEARCH LABORATORIES
3-35, Nishibori 5-chome, Urawa-shi, Saitama-ken
338-0832 JAPAN

この欄に記載した者は
次に該当する:

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。
(ここにレ印を付したときは、
以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☐ 米国を除くすべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

☒ その他の出願人又は発明者が続業に記載されている。

第 IV 欄 代理人又は共通の代表者、通知のあて名

次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する:

☒ 代理人

☐ 共通の代表者

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

8380 弁理士 三 好 秀 和 MIYOSHI Hidekazu

電話番号:
03-3504-3075

〒105-0001 日本国東京都港区虎ノ門1丁目2番3号
虎ノ門第1ビル 9F

ファクシミリ番号:
03-3597-0086

9th floor, Toranomom Daiichi Building,
2-3, Toranomom 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-0001 JAPAN

加入電話番号:
2225303 MYSPATJ

☐ 代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す

第 III 欄の続き その他の出願人又は発明者

この続票を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

佐藤 明寛

SATO Akihiro

〒338-0832

日本国埼玉県浦和市西堀5丁目3番35号

コニシ株式会社浦和研究所内

C/O KONISHI CO., LTD. URAWA RESEARCH LABORATORIES
3-35, Nishibori 5-chome, Urawa-shi, Saitama-ken
338-0832 JAPAN

この欄に記載した者は、次に該当する:

☐ 出願人のみである。☒ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国

JAPAN

住所(国名): 日本国

JAPAN

この欄に記載した者は、次の

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☒ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である:

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、次に該当する:

☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名):

住所(国名):

この欄に記載した者は、次の

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である:

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、次に該当する:

☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名):

住所(国名):

この欄に記載した者は、次の

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である:

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、次に該当する:

☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名):

住所(国名):

この欄に記載した者は、次の

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である:

☐ その他の出願人又は発明者が他の続票に記載されている。

第Ⅴ欄 国の指定

規則 4.9 (a) の規定に基づき次の指定を行う (該当する□にレ印を付すこと； 少なくとも1つの□にレ印を付すこと)。

広域特許

- ☐ **AP** **ARIPO** 特許：GH ガーナ Ghana, GM ガンビア Gambia, KE ケニア Kenya, LS レソト Lesotho, MW マラウイ Malawi, SD スーダン Sudan, SZ スワジランド Swaziland, UG ウガンダ Uganda, ZW ジンバブエ Zimbabwe, 及びハラレブプロトコルと特許協力条約の締約国である他の国
- ☐ **EA** ユーラシア特許：AM アルメニア Armenia, AZ アゼルバイジャン Azerbaijan, BY ベラルーシ Belarus, KG キルギスタン Kyrgyzstan, KZ カザフスタン Kazakhstan, MD モルドヴァ Republic of Moldova, RU ロシア連邦 Russian Federation, TJ タジキスタン Tajikistan, TM トルクメニスタン Turkmenistan, 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- ☒ **EP** ヨーロッパ特許：AT オーストリア Austria, BE ベルギー Belgium, CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, DE ドイツ Germany, DK デンマーク Denmark, ES スペイン Spain, FI フィンランド Finland, FR フランス France, GB 英国 United Kingdom, GR ギリシャ Greece, IE アイルランド Ireland, IT イタリア Italy, LU ルクセンブルグ Luxembourg, MC モナコ Monaco, NL オランダ Netherlands, PT ポルトガル Portugal, SE スウェーデン Sweden, 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- ☐ **OA** **OAPI** 特許：BF ブルキナ・ファソ Burkina Faso, BJ ベニン Benin, CF 中央アフリカ Central African Republic, CG コンゴ Congo, CI 象牙海岸 Côte d'Ivoire, CM カメルーン Cameroon, GA ガボン Gabon, GN ギニア Guinea, ML マリ Mali, MR モーリタニア Mauritania, NE ニジェール Niger, SN セネガル Senegal, TD チャード Chad, TG トーゴ Togo, 及びアフリカ知的所有権機構と特許協力条約の締約国である他の国 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL アルバニア Albania | <input type="checkbox"/> LU ルクセンブルグ Luxembourg |
| <input type="checkbox"/> AM アルメニア Armenia | <input type="checkbox"/> LV ラトヴィア Latvia |
| <input type="checkbox"/> AT オーストリア Austria | <input type="checkbox"/> MD モルドヴァ Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> AU オーストラリア Australia | <input type="checkbox"/> MG マダガスカル Madagascar |
| <input type="checkbox"/> AZ アゼルバイジャン Azerbaijan | <input type="checkbox"/> MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BA ボスニア・ヘルツェゴビナ Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MN モンゴル Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BB バルバドス Barbados | <input type="checkbox"/> MW マラウイ Malawi |
| <input type="checkbox"/> BG ブルガリア Bulgaria | <input type="checkbox"/> MX メキシコ Mexico |
| <input type="checkbox"/> BR ブラジル Brazil | <input type="checkbox"/> NO ノールウェー Norway |
| <input type="checkbox"/> BY ベラルーシ Belarus | <input type="checkbox"/> NZ ニュー・ジーランド New Zealand |
| <input type="checkbox"/> CA カナダ Canada | <input type="checkbox"/> PL ポーランド Poland |
| <input type="checkbox"/> CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> PT ポルトガル Portugal |
| <input type="checkbox"/> CN 中国 China | <input type="checkbox"/> RO ルーマニア Romania |
| <input type="checkbox"/> CU キューバ Cuba | <input type="checkbox"/> RU ロシア連邦 Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> CZ チェッコ Czech Republic | <input type="checkbox"/> SD スーダン Sudan |
| <input type="checkbox"/> DE ドイツ Germany | <input type="checkbox"/> SE スウェーデン Sweden |
| <input type="checkbox"/> DK デンマーク Denmark | <input type="checkbox"/> SG シンガポール Singapore |
| <input type="checkbox"/> EE エストニア Estonia | <input type="checkbox"/> SI スロヴェニア Slovenia |
| <input type="checkbox"/> ES スペイン Spain | <input type="checkbox"/> SK スロヴァキア Slovakia |
| <input type="checkbox"/> FI フィンランド Finland | <input type="checkbox"/> SL シエラレオネ Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GB 英国 United Kingdom | <input type="checkbox"/> TJ タジキスタン Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GE グルジア Georgia | <input type="checkbox"/> TM トルクメニスタン Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GH ガーナ Ghana | <input type="checkbox"/> TR トルコ Turkey |
| <input type="checkbox"/> GM ガンビア Gambia | <input type="checkbox"/> TT トリニダード・トバゴ Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> GW ギニアビサウ Guinea-Bissau | <input type="checkbox"/> UA ウクライナ Ukraine |
| <input type="checkbox"/> HU ハンガリー Hungary | <input type="checkbox"/> UG ウガンダ Uganda |
| <input type="checkbox"/> ID インドネシア Indonesia | <input checked="" type="checkbox"/> US 米国 United States of America |
| <input type="checkbox"/> IL イスラエル Israel | <input type="checkbox"/> UZ ウズベキスタン Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> IS アイスランド Iceland | <input type="checkbox"/> VN ヴィエトナム Viet Nam |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP 日本 Japan | <input type="checkbox"/> YU ユーゴスラビア Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> KE ケニア Kenya | <input type="checkbox"/> ZW ジンバブエ Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KG キルギスタン Kyrgyzstan | |
| <input type="checkbox"/> KR 韓国 Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ カザフスタン Kazakhstan | |
| <input type="checkbox"/> LC セントルシア Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK スリ・ランカ Sri Lanka | |
| <input type="checkbox"/> LR リベリア Liberia | |
| <input type="checkbox"/> LS レソト Lesotho | |
| <input type="checkbox"/> LT リトアニア Lithuania | |

以下の□は、この様式の施行後に特許協力条約の締約国となった国を指定 (国内特許のために) するためのものである

- ☐ _____
- ☐ _____
- ☐ _____
- ☐ _____
- ☐ _____
- ☐ _____

出願人は、上記の指定に加えて、規則 4.9 (b) の規定に基づき、特許協力条約の下で認められる全ての国の指定を行う。

ただし、_____の国の指定を除く。

出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。(指定の確認は、指定を特定する通知の提出と指定手数料及び確認手数料の納付からなる。この確認は、優先日から15月以内に受理官庁へ提出されなければならない。)

第 VI 欄 優先権主張

他の優先権の主張（先の出願）が追記欄に記載されている ☐

下記の先の出願に基づき優先権を主張する

国 名 (その国において又はその国 について先の出願がされた)	先 の 出 願 の 出 願 日 (日. 月. 年)	先 の 出 願 の 出 願 番 号	先の出願を受理した官庁名 (広域出願又は国際出 願の場合のみ記入)
(1) 日本国 JAPAN	17. 06. 97	平成 9 年特許願 第 1 6 0 0 7 9 号	
(2)			
(3)			

先の出願の認証書が、本件国際出願の受理官庁（日本国特許庁）で発行される場合であって、優先権書類送付請求書を本件国際出願に添付するときは、次の□にレ印を付すこと。

☒ 上記 () の番号の先の出願のうち、次の () の番号のものについては、出願書類の認証書を
作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁（日本国特許庁の長官）に対して請求している。 (1)

第 VII 欄 国際調査機関

国際調査機関 (ISA) の選択

ISA / J P

先の調査 上記国際調査機関による別の調査（国際・国際型又はその他）が既に実施又は請求されており、可能な限り当該調査の結果を今回の国際調査の基礎とすることを請求する場合に記入する。先の調査に関連する出願（若しくはその翻訳）又は関連する調査請求を表示することにより、当該先の調査又は請求を特定する。

国名（又は広域官庁）

出願日（日. 月. 年）

出願番号

第 VIII 欄 照合欄

この国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。

- | | |
|----------|-------|
| 1. 願書 | 4 枚 |
| 2. 明細書 | 161 枚 |
| 3. 請求の範囲 | 25 枚 |
| 4. 要約書 | 1 枚 |
| 5. 図面 | 2 枚 |
| 合計 | 193 枚 |

この国際出願には、以下にチェックした書類が添付されている。

- | | |
|---|--|
| 1. <input checked="" type="checkbox"/> 別個の記名押印された委任状 | 5. <input checked="" type="checkbox"/> 手数料計算用紙 |
| 2. <input type="checkbox"/> 包括委任状の写し | <input checked="" type="checkbox"/> 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面 |
| 3. <input type="checkbox"/> 記名押印（署名）の説明書 | <input checked="" type="checkbox"/> 国際事務局の口座への振込みを証明する書面 |
| 4. <input type="checkbox"/> 優先権書類（上記第 VI 欄の
() の番号を記載する）： | 6. <input type="checkbox"/> 寄託した微生物に関する書面 |
| | 7. <input type="checkbox"/> スクレオチド及び/又はアミノ酸配列リスト
(フレキシブルディスク) |
| | 8. <input checked="" type="checkbox"/> その他（例えば、優先権書類送付請求書と具体的に
記載する）： |

優先権書類送付請求書

要約書とともに公表する図として 第 _____ 図 を提示する（図面がある場合）

第 IX 欄 提出者の記名押印

各人の氏名（名称）を記載し、その次に押印する。

三好 秀和



1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日

受理官庁記入欄

2. 図面

3. 国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であって

☐ 受理された

その後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）

☐ 不足図面がある

4. 特許協力条約第 11 条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日

5. 出願人により特定された
国際調査機関

ISA / J P

6. ☐調査手数料未払いにつき、国際調査機関に
調査用写しを送付していない

国際事務局記入欄

記録原本の受理の日



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

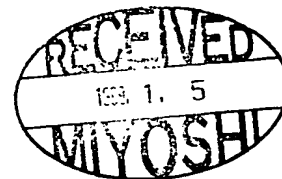
NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MIYOSHI, Hidekazu
Toranomon Daiichi Building
9th floor
2-3, Toranomon 1-chome
Minato-ku
Tokyo 105-0001
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 23 December 1998 (23.12.98)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference JKNS-19-PCT			
International application No. PCT/JP98/02661	International filing date (day/month/year) 17 June 1998 (17.06.98)	Priority date (day/month/year) 17 June 1997 (17.06.97)	
Applicant KONISHI CO., LTD. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
EP,JP,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
None

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 23 December 1998 (23.12.98) under No. WO 98/58007

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



PATENT COOPERATION TREATY



PCT/JP98/02661

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MIYOSHI, Hidekazu
Toranomon Daiichi Building
9th floor
2-3, Toranomon 1-chome
Minato-ku
Tokyo 105-0001
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 10 August 1998 (10.08.98)	
Applicant's or agent's file reference JKNS-19-PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP98/02661	International filing date (day/month/year) 17 June 1998 (17.06.98)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 17 June 1997 (17.06.97)
Applicant KONISHI CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
17 June 1997 (17.06.97)	9/160079	JP	07 Augu 1998 (07.08.98)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Sean Taylor

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

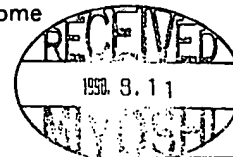
NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MIYOSHI, Hidekazu
Toranomon Daiichi Building
9th floor
2-3, Toranomon 1-chome
Minato-ku
Tokyo 105-0001
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 07 July 1998 (07.07.98)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference JKNS-19-PCT	International application No. PCT/JP98/02661

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

KONISHI CO., LTD. (for all designated States except US)
SATO, Shinichi et al (for US)

International filing date : 17 June 1998 (17.06.98)
Priority date(s) claimed : 17 June 1997 (17.06.97)
Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 07 July 1998 (07.07.98)
List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE
National : JP, US

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
☒ confirmation of precautionary designations
☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer: Y. Hamano Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

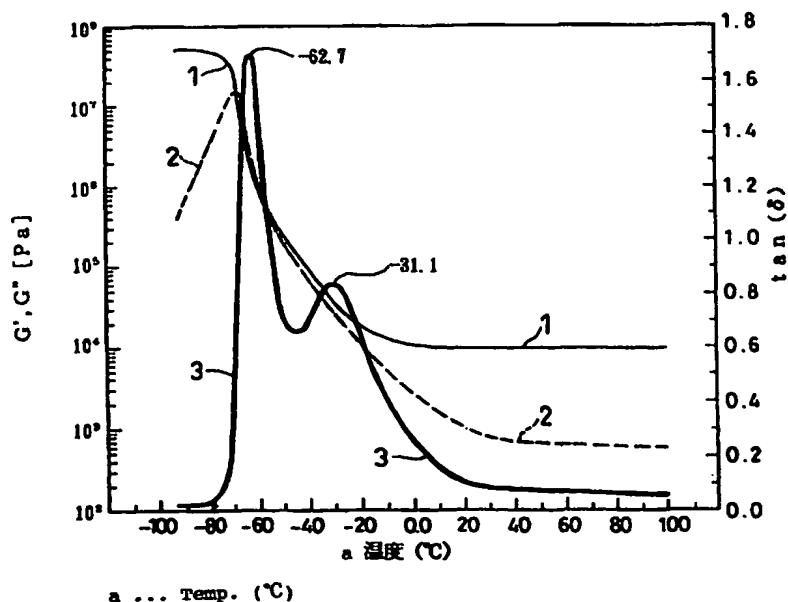
(51) 国際特許分類6 C08G 18/83, 59/40, C08L 63/00, 75/00, C08G 77/458	A1	(11) 国際公開番号 WO98/58007 (43) 国際公開日 1998年12月23日 (23.12.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02661 (22) 国際出願日 1998年6月17日 (17.06.98) (30) 優先権データ 特願平9/160079 1997年6月17日 (17.06.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) コニシ株式会社(KONISHI CO., LTD.)(JP/JP) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 佐藤慎一(SATO, Shinichi)(JP/JP) 佐藤明寛(SATO, Akihiro)(JP/JP) 〒338-0832 埼玉県浦和市西堀5丁目3番35号 コニシ株式会社 浦和研究所内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 三好秀和(MIYOSHI, Hidekazu) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第1ビル9F Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 補正書

(54)Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF URETHANE RESINS AND URETHANE RESIN COMPOSITIONS

(54)発明の名称 ウレタン系樹脂の製造方法及びウレタン系樹脂組成物

(57) Abstract

A process for the preparation of urethane resins, which comprises the steps of reacting a silicon compound having one organic group (I) having one primary amino, acryloyl, epoxy or mercapto group in the group and at least one hydrolyzable group bonded to the silicon atom with an organic compound having an organic group (II) reactive with the organic group (I) to prepare a silicon compound (product A) having a secondary amino or hydroxyl group, reacting a polyol compound with a polyisocyanate compound to prepare a urethane prepolymer (product B) containing terminal NCO groups in an amount of 4 % or below, and reacting the product A with the product B in proportions of at least 0.5 equivalent of the product A per free NCO group of the product B; and resin compositions containing the urethane resins prepared by the process. The process can readily give urethane resins which exhibit excellent storage stability and are enhanced in the degrees of freedom of physical properties of products of curing.



(57)要約

基中に1個の一級アミノ基、アクリロイル基、エポキシ基又はメルカプト基を有する1個の有機基(I)を有し、加水分解性基の1個以上が珪素原子に結合した珪素化合物と、有機基(I)と反応し得る有機基(II)を含有する有機化合物を反応させて、二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する珪素化合物(合成物A)を合成する工程、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を反応させて、その末端にNCO基を4%以下含有するウレタンプレポリマー(合成物B)を合成する工程並びに合成物BのフリーのNCO基に対して合成物Aが0.5当量以上となる割合で、合成物Aと合成物Bを反応させる工程を有するウレタン系樹脂の製造方法並びにその方法により製造されたウレタン系樹脂を含有する樹脂組成物。

この製造法により、良好な貯蔵安定性を示し、硬化物物性の自由度が大きいウレタン系樹脂が容易に提供できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

ウレタン系樹脂の製造方法及びウレタン系樹脂組成物

技術分野

本発明は、ウレタン系樹脂の製造方法及びウレタン系樹脂組成物に関し、より詳細には、イソシアネート系樹脂の末端を変性し速硬化性、無発泡性を付与したウレタン系樹脂の製造方法及びウレタン系樹脂組成物に関する。

背景技術

イソシアネート基末端湿気硬化型樹脂は、広範囲の被着材に対して接着性が良好であるが、イソシアネート基含有率が低い場合、良好な弾性体を形成するものの、硬化に長時間を有し、イソシアネート化合物の種類によっては貯蔵安定性が悪い等の欠点を有している。硬化時間を短縮させるためにアミンポリオールを一部用いてプレポリマーを作製する、各種触媒を用いる等の試みがなされているが、その効果は充分ではない。特許第2594024号公報にはウレタンプレポリマーをアリールアミノシランで末端キャップしたウレタン樹脂の製造方法が示されているが、アリールアミノシランの製造は高価である等の問題がある。

又、特開平8-283367号公報にはアルコキシシリル基及び遊離メルカプト基を含有してなるウレタンプレ

レポリマーの系に遊離のメルカプト基の重合阻害剤を配合してなる湿分硬化性樹脂組成物が記載されている。これはウレタンプレポリマーとメルカプトシランの反応物による硬化阻害を改善することをねらいとしたものであるが、硬化速度が充分とはいえない。又、ウレタンプレポリマーをメルカプトシランのみで変性しようとする場合、メルカプトシランがイソシアネートに対して当量以上だと（通常の錫触媒を使う場合）硬化阻害を起こし、少なすぎると残留イソシアネートによる増粘が避けられず反応のコントロールがきわめて難しい。

近年膨張係数の異なる異種材料の接着においては、弾性系の樹脂が種々の優れた特長を有することが見いだされたため、着目され使用範囲が拡大している。また弾性系の樹脂は当然シーリング材のベースとしての価値もある。さらに環境問題、作業性等から1液無溶剤型の接着剤が今後益々求められるのは間違いないという背景がある。比較的安価なウレタン系弾性接着剤を製造するためにはイソシアネート基含有量を多くても5重量%以下にしなければならず、特に十分な伸びを期待するためには4.0重量%以下にする必要があるが、この場合以下のような問題を生じる。①イソシアネート化合物の種類、特に芳香族系化合物の場合は、貯蔵安定性が悪くなる。②イソシアネート化合物の種類に係わらず硬化が非常に遅くなり、特に脂肪族系化合物の場合顕著である。③発泡、低イソシアネート基含有量による物性・接着性の低

下を生じる場合がある。これらの問題点を解決するために上記従来技術のような手法が種々試みられているが完全ではない。

分子末端に加水分解性基含有シリル基、加水分解性基含有チタネート基、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、エチニレン基等の反応性基を導入することにより反応性は解決できると考えられるが問題はその手段である。第一級アミノ基含有アルコキシシラン単独で変性しようとする安定性の確保が非常に難しい。又、上記従来技術のようなアリアル変性や変性方法が容易に考えられるイソシアネートシラン化合物は高価である等の問題点も包含している。

従って、本発明は、従来技術の問題を解決するためになされたものであり、分子末端の修飾が容易にでき、硬化速度が速く、又、硬化物物性の自由度が非常に大きいという特長を有するウレタン系樹脂の製造が容易なウレタン系樹脂の製造法を提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、イソシアネート基含有率の低いウレタンプレポリマーにおいても容易に分子末端の修飾ができ、なおかつ良好な硬化性及び貯蔵安定性を有する変性方法を見いだすと共に、ウレタンプレポリマー中の末端イソシアネート基若しくはイソシアネートモノマーをこれらの変性物で変性する際に量や変性方法を調整することで、硬化物物性・硬化時間を自由に変性できる系が存在する

ことを見いだし、更に上記のアリールアミノシランやイソシアネートシランでも第2成分で変性することにより単位重量当りのコスト低減が可能であり、更にその使用方法や変性方法を工夫することによりメルカプト基含有シランカップリング剤が使用可能であることを見いだし、本発明を完成するに至った。

発明の開示

すなわち、本発明は、(1) その基中に一級アミノ基、二級アミノ基、アクリロイル基、ヒドロキシ基、エポキシ基又はメルカプト基から選ばれる基を1個以上有する有機基(I)を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物(化合物(a))及びジルコアルミネート化合物から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物と、有機基(I)若しくはジルコアルミネート化合物と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る有機化合物(化合物(b))の1種若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その1分子内に2個未満、好ましくは0.2～1.5個の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、該加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物(合成物A)を合成する工程、

(2) ポリオール化合物(化合物(c))、ポリチオール化合物(化合物(c-1))及び下記工程(4)で

得られる合成物 C から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物と、ポリイソシアネート化合物（化合物（d））及びポリイソチオシアネート（化合物（d-1））から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物とを反応させて、その末端にイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を 4 重量 % 以下含有する（チオ）ウレタンプレポリマー（合成物 B）を合成する工程並びに

（3）上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 A が 0.5 当量以上、好ましくは 0.5 ～ 1.0 当量の範囲となる割合で、上記合成物 A と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（1）という。）を要旨とする。

（4）その分子末端にアミノ基、アクリロイル基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる基（II）を 1 個以上有し、数平均分子量が 50 ～ 25000 の化合物（化合物（e））と、基（II）と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る化合物（化合物（f））を反応させて、その分子末端に 0.2 個以上の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、数平均分子量が 50 ～ 25000 の化合物（合成物 C）を合成する工程。

又、本発明は、上記合成物 A、その基中に一級アミノ基、二級アミノ基、ヒドロキシ基及び／又はメルカプト基を有する有機基（III）を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接

1 ～ 10 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（g））、ジルコアルミネート化合物及びイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応し得る有機基を有する化合物（化合物（h））から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を、上記合成物A及び該1種若しくは2種以上の化合物の総量が上記合成物Bのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して0.5当量以上、好ましくは0.5～1.0当量の範囲となる割合で同時又は逐次的に反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（2）という。）を要旨とする。

又、本発明の製造方法（1）又は製造方法（2）は、上記化合物（a）は上記有機基（I）が1個の一級アミノ基を有する基である化合物（化合物（a-1））であり、上記化合物（b）は α 、 β -不飽和カルボニル化合物又は α 、 β -不飽和ニトリル化合物（化合物（i））であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法（1）又は製造方法（2）は、上記化合物（a）は上記有機基（I）が2個以上の一級若しくは二級アミノ基、及び／又は1個以上の一級及び二級アミノ基を有する基である化合物（化合物（a-2））であり、上記化合物（b）は上記化合物（i）、2個以上のイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を有する化合物（化合物（j））と分子中にイソシアネート基又はイソチオシアネート基と反応し得る1～2個

の活性水素を有する化合物（化合物（k））とを反応させて得たその分子中に2個未満、好ましくは0.2～1.5個のイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を持つ化合物（化合物（l））又はモノイソシアネート化合物若しくはモノイソチオシアネート化合物（化合物（m））であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法（1）又は製造方法（2）は、上記化合物（k）は、モノアルコール、モノ一級アミン、モノ二級アミン、モノアミド化合物、モノマロニル化合物、モノカルボン酸及びモノチオールから選ばれる化合物であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法（1）又は製造方法（2）は、上記化合物（a）は上記有機基（I）がアクリロイル基を有する基である化合物（化合物（a-3））であり、上記化合物（b）はモノ一級アミン化合物（化合物（n））又は2個以上の一級若しくは二級アミノ基、又は1個以上の一級及び二級アミノ基を有する化合物（化合物（o））であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法（1）又は製造方法（2）は、上記化合物（a）は上記有機基（I）がエポキシ基を有する基である化合物（化合物（a-4））であり、上記化合物（b）は活性水素を0.2個以上含有する化合物（化合物（p））であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法（1）又は製造方法（2）は、上記化合物（a）は上記有機基（I）がメルカプト基を有

する基である化合物（化合物（a-5））又はアミノ基を有する基である化合物（化合物（a-2））であり、上記化合物（b）は1個以上のエポキシ基を有する化合物、ヒドロキシ基含有アクリレート、ヒドロキシ基含有マレイミド、1個以上のアリル基と1個のヒドロキシ基を含有する化合物（化合物（q））、1個以上のエポキシ基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（r））又はジルコアルミネート化合物であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法（1）又は製造方法（2）は、上記化合物（a）は上記有機基（I）がヒドロキシ基を有する基である化合物（化合物（a-6））であり、上記化合物（b）は上記化合物（l）又は上記化合物（m）であることを特徴とする。

更に、本発明は、（1）上記化合物（a-3）及び上記化合物（n）若しくは上記化合物（o）を反応させた後、上記化合物（i）、上記化合物（l）及び上記化合物（m）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させて、その1分子内に2個未満、好ましくは0.2～1.5個の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、上記加水分解性基が直接1～10個の珪素原子に結合した化合物（合成物D）を合成する工程、

（2）上記合成物Bのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物Dが0.

5 当量以上、好ましくは 0.5 ~ 10 当量となる割合で、上記合成物 D と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（3）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、（1）上記化合物（a-4）及び上記化合物（p）を反応させた後、上記化合物（i）、上記化合物（l）又は上記化合物（m）から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その 1 分子内に 2 個未満、好ましくは 0.2 ~ 1.5 個の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、上記加水分解性基が直接 1 ~ 10 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（合成物 E）を合成する工程、

（2）上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 E が 0.5 当量以上、好ましくは 0.5 ~ 10 当量の範囲となる割合で、上記合成物 E と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（4）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、（1）上記化合物（a-5）及び／又は上記化合物（a-2）並びに上記化合物（q）、上記化合物（r）又はジルコアルミネート化合物を反応させた後、上記化合物（i）、上記化合物（l）又は上記化合物（m）から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その 1 分子内に 2 個未満、好ましくは 0.2 ~ 1.5 個の範囲の二級アミノ基

又はヒドロキシ基を有し、上記加水分解性基が直接 1 ～ 10 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（合成物 F）を合成する工程、

（2）上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 F が 0.5 当量以上、好ましくは 0.5 ～ 10 当量の範囲となる割合で、上記合成物 F と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（5）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対してその基中に 1 個のヒドロキシ基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接チタン原子に結合した化合物（化合物（s））が 1 当量、好ましくは 1 ～ 10 当量の範囲となる割合で、上記化合物（s）と上記合成物 B を反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（6）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、（1）1 個を超えるヒドロキシ基及び 1 個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（化合物（t））と上記化合物（1）又は上記化合物（m）から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その 1 分子内に 2 個未満、好ましくは 0.2 ～ 1.5 個の範囲のヒドロキシ基を有し、（メタ）アクリロイル基を 1 個以上有する化合物（合成

物 G) を合成する工程、

(2) 上記合成物 B と、合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して 0.1 ～ 5 当量の範囲の 1 個のヒドロキシ基及び 1 個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(化合物(t-1))若しくは上記合成物 G、又は 0.1 ～ 5 当量の範囲の上記化合物(t-1)若しくは上記合成物 G 及び 0.2 当量以上の上記合成物 A を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法(以下、製造方法(7)という。)を要旨とする。

更に、本発明は、(1) 1 個を超えるヒドロキシ基及び 1 個以上のエポキシ基を有する化合物(化合物(u))と上記化合物(1)又は上記化合物(m)から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その 1 分子内に 2 個未満、好ましくは 0.2 ～ 1.5 個の範囲のヒドロキシ基を有し、エポキシ基を 1 個以上有する化合物(合成物 H)を合成する工程、

(2) 上記合成物 B と、合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して 0.1 ～ 5 当量の範囲の 1 個のヒドロキシ基及び 1 個以上のエポキシ基を有する化合物(化合物(u-1))若しくは上記合成物 H、又は 0.1 ～ 5 当量の範囲の上記化合物(u-1)若しくは上記合成物 H 及び 0.9 当量以下の上記合成物 H を反応させた後、上記化合物(u-1)若しくは上記合成物 H のエポキシ基に対して 6 当量未満

の上記合成物 A を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（8）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、（1）その分子中に2個以上のエポキシ基又はアクリロイル基を有する化合物（化合物（v））と、化合物（v）に対して0.5～2当量のその基中に一級アミノ基、二級アミノ基及びメルカプト基から選ばれる基を1個以上有する有機基（VI）を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（w））又はジルコアルミネート化合物とを反応させた後、上記化合物（i）、上記化合物（1）又は上記化合物（m）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的にを反応させて、その1分子中に2個未満、好ましくは0.2～1.5個の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、該加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物（合成物 I）を合成する工程、

（2）上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 I が0.5当量以上、好ましくは0.5～10当量の範囲となる割合で、上記合成物 I と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（9）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、(1) 1個を超えるイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基と反応する基と1個以上のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を有する化合物(化合物(x))と上記化合物(i)、上記化合物(1)及び上記化合物(m)から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その1分子内に2個未満、好ましくは0.2～1.5個の範囲のヒドロキシ基若しくはアミノ基を有し、1個以上のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を有する化合物(合成物J)を合成する工程、

(2) 上記合成物Bと、合成物Bのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して0.1～5当量の範囲の1個のイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基と反応する基と1個以上のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を有する化合物(化合物(x-1))若しくは上記合成物J、又は0.1～5当量の範囲の上記化合物(x-1)若しくは上記合成物J及び0.9当量以下の上記合成物Aを反応させた後、上記化合物(x-1)若しくは上記合成物Jに対して6当量未満の上記合成物Aを反応させて反応生成物(合成物K)を合成し、更に合成物Kを硬化剤にて硬化させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法(以下、製造方法(10)という。)を要旨とする。

更に、本発明は、(1) 上記化合物(c)、上記化合物(c-1)及び上記合成物Cから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物の存在下、(メタ)アクリロイル基含有モノマー、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート及び/又は少なくとも(メタ)アクリロイル基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1~10個の珪素原子に結合した珪素化合物(化合物(y))を重合して重合物(合成物L)を得る工程、

(2) 合成物Lと上記化合物(d)及び上記化合物(d-1)から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を反応させて、その末端にイソシアネート基及び/又はイソチオシアネート基を4重量%以下含有する(チオ)ウレタンプレポリマー(合成物M)を合成する工程並びに

(3) 上記合成物Mのフリーのイソシアネート基及び/又はイソチオシアネート基に対して請求の範囲第1項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項若しくは第9項に記載の上記合成物A、上記合成物D、上記合成物E、上記合成物F、上記合成物I、上記化合物(a-1)、上記化合物(a-2)、上記化合物(g)、上記化合物(h)、上記化合物(k)、上記化合物(o)、上記化合物(p)、上記化合物(q)、上記化合物(s)、上記化合物(t)、上記化合物(t-1)、上記化合物(u)及び上記化合物(u-1)から選ばれる

1 種又は 2 種以上の合成物若しくは化合物を 0.5 当量以上、好ましくは 0.5 ~ 10 当量の範囲となる割合で、上記 1 種又は 2 種以上の合成物若しくは化合物と上記合成物 J とを同時又は逐次的に反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（11）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、上記合成物 B 又は上記合成物 M と、上記合成物 D、上記合成物 E、上記合成物 F、上記合成物 I、上記化合物（a-1）、上記化合物（a-2）、上記化合物（g）、上記化合物（h）、上記化合物（k）、上記化合物（o）、上記化合物（p）、上記化合物（q）、上記化合物（s）、上記化合物（t）、上記化合物（t-1）、上記化合物（u）及び上記化合物（u-1）から選ばれる 1 種又は 2 種以上の合成物若しくは化合物を、上記合成物 A 及び上記 1 種又は 2 種以上の合成物若しくは化合物の総量が上記合成物 B 又は上記合成物 M のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して 0.5 当量以上、好ましくは 0.5 ~ 10 当量の範囲となる割合で同時又は逐次的に反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（12）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、上記合成物 B 又は上記合成物 M と、上記合成物 B 又は上記合成物 M のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して 1 当量未満の範囲の末端にメルカプト基を有する有機基を有し、

アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（z））又はジルコアルミネート化合物とを反応させた後、請求の範囲第1項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項若しくは第9項に記載の上記合成物A、上記合成物D、上記合成物E、上記合成物F、上記合成物I、上記化合物（a-1）、上記化合物（a-2）、上記化合物（g）（メルカプト基を有する有機基を化合物は除く）、上記化合物（h）（メルカプト基を有する有機基を化合物は除く）、上記化合物（k）、上記化合物（o）、上記化合物（p）、上記化合物（q）、上記化合物（s）、上記化合物（t）、上記化合物（t）、上記化合物（t-1）、上記化合物（u）、上記化合物（u-1）及びジルコアルミネート化合物から選ばれる1種又は2種以上の合成物若しくは化合物を上記イソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記化合物（z）又はジルコアルミネート化合物との総量が0.5当量以上、好ましくは0.5～10当量の範囲となる範囲で用いて反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（13）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、（1）その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応し得る1個以上の活性水素を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1～10個の

珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（a b））又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物（1）、上記化合物（m）及び上記化合物（i）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応する2個未満、好ましくは0.2～1.5個の活性水素を有し、該加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物（合成物N）を合成する工程、

（2）合成物Nと、上記化合物（j）又は上記化合物（j）及び上記化合物（k）とを反応させて得たその分子中に1.1個以上のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基を持つ化合物（化合物（b b））とを反応させて、その分子中に2個未満、好ましくは0.2～1.5個のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基を有し、該加水分解性基が直接1個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物（合成物O）を合成する工程及び

（3）合成物Oと、上記化合物（c）、上記化合物（c-1）、その分子中に一級アミノ基若しくは二級アミノ基を1個以上有する化合物（化合物（c b））、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、

製造方法（１４）という。）を要旨とする。

又、本発明の製造方法（１４）は、上記化合物（a b）は、一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基及びヒドロキシ基から選ばれる基を１個以上有する化合物であり、上記化合物（k）はモノアルコール、モノ一級アミン、モノ二級アミン、モノマロニル化合物、モノカルボン酸、モノチオール及びモノアミド化合物から選ばれる化合物であることを特徴とする。

更に、本発明は、（１）その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応し得る１個以上の活性水素を有し、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基及びエチニレン基から選ばれる有機基（VII）を１個以上有する化合物（d b）と、上記化合物（l）、上記化合物（m）及び上記化合物（i）から選ばれる１種若しくは２種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応する２個未満、好ましくは０．２～１．５個の活性水素を有し、有機基（VII）を１個以上有する化合物（合成物 P）を合成する工程、

（２）合成物 P と、上記化合物（j）又は上記化合物（b b）とを反応させて、その分子中に２個未満、好ましくは０．２～１．５個のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基を有し、上記有機基（VII）を１個以上有する化合物（合成物 Q）を合成する工程及び

（３）合成物 Q と、上記化合物（c）、上記化合物

(c-1)、上記化合物 (cb)、上記合成物 C 及び上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法 (以下、製造方法 (15) という。) を要旨とする。

又、本発明の製造方法 (15) は、上記化合物 (db) は、ヒドロキシ基を 1 個以上有し、エポキシ基を 1 個以上有する化合物であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法 (15) は、上記化合物 (db) は、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を 1 個以上有し、(メタ) アクリロイル基を 1 個以上有する化合物であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法 (15) は、上記化合物 (db) は、一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びカルボキシル基から選ばれる基を 1 個以上有し、ビニル基又はエチニレン基を 1 個以上有する化合物であることを特徴とする。

更に、本発明は、(1) その基中にアクリロイル基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる基を 1 個以上含有する有機基 (VIII) を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接 1 個以上の珪素原子に結合した珪素化合物 (化合物 (eb)) 又はジルコアルミネート化合物と、有機基 (VIII) と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る化合物 (化合物 (fb)) とを反応させるか、

該化合物 (f b) とを反応させた後、上記化合物 (1)、
上記化合物 (m) 及び上記化合物 (i) から選ばれる 1
種若しくは 2 種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応
させて、その分子中に 2 個未満、好ましくは 0.2 ~ 1.
5 個の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、該加水分
解性基が直接 1 個以上の珪素原子に結合した珪素化合物
又はジルコアルミネート反応生成物 (合成物 R) を合成
する工程、

(2) 合成物 R と、上記化合物 (j) 又は上記化合物
(b b) とを反応させて、その分子中に 2 個未満、好ま
しくは 0.2 ~ 1.5 個のイソシアネート基若しくはイ
ソチオシアネート基を有し、該加水分解性基の 1 個以上
が直接珪素原子に結合した珪素化合物 (合成物 S) を合
成する工程及び

(3) 合成物 S と、上記化合物 (c)、上記化合物
(c-1)、上記化合物 (c b)、上記合成物 C 及び
上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若
しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とす
るウレタン系樹脂の製造方法 (以下、製造方法 (16)
という。) を要旨とする。

又、本発明の製造方法 (16) は、上記化合物 (e b)
は、上記有機基 (VIII) がアクリロイル基を 1 個以上含有
する基からなる化合物であり、上記化合物 (f b) は、
一級アミノ基及び二級アミノ基から選ばれる基を 1 個以
上有する化合物であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法（１６）は、上記化合物（ｅｂ）は、上記有機基（VIII）がエポキシ基を１個以上含有する基からなる化合物であり、上記化合物（ｆｂ）は、エポキシ基と反応する活性水素を有する化合物であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法（１６）は、上記化合物（ｅｂ）は、上記有機基（VIII）がメルカプト基を１個以上含有する基からなる化合物であり、上記化合物（ｆｂ）は、エポキシ基を１個以上有する化合物であることを特徴とする。

更に、本発明は、（１）その基中にアクリロイル基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる基を１個以上含有する有機基（IX）を有し、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基及びエチニレン基から選ばれる有機基（X）を１個以上有する化合物（化合物（ｇｂ））と、有機基（IX）と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る化合物（化合物（ｈｂ））とを反応させるか、該化合物（ｈｂ）とを反応させた後、上記化合物（１）、上記化合物（ｍ）及び上記化合物（ｉ）から選ばれる１種若しくは２種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その分子中に０．２～１．５個の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、有機基（X）を１個以上有する化合物（合成物Ｔ）を合成する工程、

（２）合成物Ｔと、上記化合物（ｊ）又は上記化合物

(b b) とを反応させて、その分子中に 0.2 ~ 1.5 個のイソシアネート基を有し、上記有機基(X)を1個以上有する化合物(合成物U)を合成する工程及び

(3) 合成物Uと、上記化合物(c)、上記化合物(c-1)、上記化合物(cb)、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法(以下、製造方法(17)という。)を要旨とする。

又、本発明の製造方法(17)は、上記化合物(gb)は、上記有機基(IX)がエポキシ基を2個以上含有する基からなる化合物であり、上記化合物(hb)は、モノチオール化合物又はモノ二級アミン化合物であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法(17)は、上記化合物(gb)は、上記有機基(IX)がアクリロイル基を1個以上含有する基からなり、(メタ)アクリロイル基を1個以上有する化合物であり、上記化合物(hb)は、一級アミノ基を1個有する化合物であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法(17)は、上記化合物(gb)は、上記有機基(IX)がエポキシ基を1個以上含有する基からなり、(メタ)アクリロイル基を1個以上有する化合物であり、上記化合物(hb)は、エポキシ基と反応する活性水素を有する化合物であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法（１７）は、上記化合物（ｇｂ）は、上記有機基（IX）がアクリロキシ基を１個以上含有する基からなり、ビニル基を１個以上有する化合物であり、上記化合物（ｈｂ）は、一級アミノ基を１個以上有する化合物であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法（１７）は、上記化合物（ｇｂ）は、上記有機基（IX）がメルカプト基を１個以上含有する基からなり、ビニル基を１個以上有する化合物であり、上記化合物（ｈｂ）は、エポキシ化合物であることを特徴とする。

更に、本発明は、（１）その分子中に一級アミノ基、二級アミノ基、ヒドロキシ基及びメルカプト基から選ばれる基（XI）を１個有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接１個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（ｉｂ））又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物（ｊ）又は上記化合物（ｂｂ）とを反応させて、その分子中に２個未満、好ましくは０．２～１．５個のイソシアネート基を有し、該加水分解性基が直接１個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物（合成物V）を合成する工程及び

（２）合成物Vと、上記化合物（ｃ）、上記化合物（ｃ－１）、上記化合物（ｃｂ）、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる１種又は２種以上の化合物若

しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（18）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、（1）その分子中に一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びカルボキシル基から選ばれる基（XII）を1個有し、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基及びエチニレン基から選ばれる有機基（XIII）を1個以上有する化合物（化合物（jb））と、上記化合物（j）又は上記化合物（bb）とを反応させて、その分子中に2個未満、好ましくは0.2～1.5個のイソシアネート基を有し、上記有機基（XIII）を1個以上有する化合物（合成物W）を合成する工程及び

（2）合成物Wと、上記化合物（c）、上記化合物（c-1）、上記化合物（cb）、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（19）という。）を要旨とする。

又、本発明の製造方法（19）は、上記化合物（jb）は、ヒドロキシ基を1個有し、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基ビニル基又はエチニレン基を1個以上有する化合物であることを特徴とする。

又、本発明の製造方法（19）は、上記化合物（jb）は、一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基及びカ

ルボキシ基から選ばれる基を1個有し、ビニル基又はエチニレン基を1個以上有する化合物であることを特徴とする。

又、本発明の上記各製造方法は、上記合成物O、上記合成物Q、上記合成物S、上記合成物U、上記合成物V又は上記合成物W（これらをグループ1という）と、上記化合物（c）、上記化合物（c-1）、上記化合物（cb）、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物（これらをグループ2という）とを、グループ1がグループ2のヒドロキシ基、メルカプト基、一級アミノ基又は二級アミノ基に対して0.01～5当量の範囲で反応させることを特徴とする。

更に、本発明は、上記合成物O、上記合成物Q、上記合成物S、上記合成物U、上記合成物V及び上記合成物Wの群から選ばれる複数の合成物（これらをグループ3という）と、上記グループ2とを、グループ3がグループ2のヒドロキシ基、メルカプト基、一級アミノ基又は二級アミノ基に対して0.01～5当量の範囲で反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（20）という。）を要旨とする。

又、本発明の製造方法（20）は、上記グループ3が上記合成物O、上記合成物S及び上記合成物Vから選ばれる1種若しくは2種以上の合成物（これらをグループ4という）と、上記合成物Q、上記合成物U及び上記合

成物 W から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の合成物（これらをグループ 5 という）との組み合わせからなることを特徴とする。

更に、本発明は、製造方法（15）で得られるウレタン系樹脂、製造方法（17）で得られるウレタン系樹脂又は製造方法（19）において特定の上記化合物（jb）を用いて得られるウレタン系樹脂と、エポキシ基若しくはアクリロイル基と反応し得る有機基（XIV）を有する珪素化合物、該有機基（XIV）を有するチタン化合物又はジルコアルミネート化合物とを反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（21）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、製造方法（15）で得られるウレタン系樹脂、製造方法（17）で得られるウレタン系樹脂又は製造方法（19）において特定の上記化合物（jb）を用いて得られるウレタン系樹脂と、エポキシ基、アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基と反応し得る有機基を有し、上記有機基（X）を 1 個以上有する化合物とを反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（22）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上のウレタン系樹脂及び該樹脂の硬化触媒を含有してなるウレタン系樹脂組成物（以下、組成物（1）という。）を

要旨とする。

更に、本発明は、上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂、変成シリコーン樹脂、該ウレタン系樹脂の硬化触媒及び変成シリコーン樹脂の硬化触媒を含有してなるウレタン系樹脂組成物（以下、組成物（２）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂及び変成シリコーン樹脂の存在下、（メタ）アクリロイル基含有モノマーを重合させて得られる反応生成物又は（メタ）アクリルシラン化合物若しくはメルカプト基を有する化合物を存在させて該（メタ）アクリロイル基含有モノマーを重合させて得られる反応生成物並びに該樹脂の硬化触媒を含有してなるウレタン系樹脂組成物（以下、組成物（３）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、（１）上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれ、該加水分解性基及び珪素原子、チタン原子又はジルコニウム原子とアルミニウム原子を有する樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂、

（２）エポキシ樹脂、

（３）ケチミン化合物並びに

（４）上記樹脂（１）の硬化触媒を含有してなるウレタ

ン系樹脂組成物（以下、組成物（４）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、（１）変成シリコーン樹脂及び／又は上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂、

（２）エポキシ樹脂及び上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれ、エポキシ基を有する樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂、

（３）ケチミン化合物並びに

（４）上記変成シリコーン樹脂の硬化触媒及び／又は上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂の硬化触媒を含有してなるウレタン系樹脂組成物（以下、組成物（５）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、（１）上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれ、該加水分解性基及び珪素原子、チタン原子又はジルコニウム原子とアルミニウム原子を有する樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂及びエポキシ樹脂の硬化触媒を含有するＡ液並びに

（２）エポキシ樹脂及び上記（１）ウレタン系樹脂の硬化触媒を含有するＢ液とからなるウレタン系樹脂組成物（以下、組成物（６）という。）を要旨とする。

更に、本発明は、（１）変成シリコーン樹脂及び／又は

は上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれ、該加水分解性基及び珪素原子、チタン原子又はジルコニウム原子とアルミニウム原子を有する樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂及びエポキシ樹脂の硬化触媒を含有するＡ液並びに

(２) 上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれ、エポキシ基を有する樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂及び上記変成シリコーン樹脂の硬化触媒を含有するＢ液とからなるウレタン系樹脂組成物(以下、組成物(７)という。)を要旨とする。

更に、本発明は、(１) 上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂、(メタ)アクリロイル基含有モノマー及び該モノマーの重合開始剤若しくは重合促進剤(下記(２)が重合促進剤の場合は、重合開始剤)を含有するＡ液並びに

(２) (メタ)アクリロイル基含有モノマー、該モノマーの重合促進剤若しくは重合開始剤(上記(１)が重合開始剤の場合は、重合促進剤)及び上記(１)のウレタン系樹脂の硬化触媒を含有するＢ液とからなるウレタン系樹脂組成物(以下、組成物(８)という。)を要旨とする。

更に、本発明は、(１) 上記変成シリコーン樹脂、(メタ)アクリロイル基含有モノマー、下記(２)のウ

レタン系樹脂の硬化触媒及び該モノマーの重合開始剤若しくは重合促進剤（下記（２）が重合促進剤の場合は重合開始剤、重合開始剤の場合は重合促進剤）を含有するＡ液並びに

（２）上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂、（メタ）アクリロイル基含有モノマー、該モノマーの重合促進剤若しくは重合開始剤（上記（１）が重合開始剤の場合は重合促進剤、重合促進剤の場合は重合開始剤）及び上記変成シリコン樹脂の硬化触媒を含有するＢ液とからなるウレタン系樹脂組成物（以下、組成物（９）という。）を要旨とする。

図面の簡単な説明

図１は、実施例５で得られた合成物の硬化物の動的粘弾性のスペクトルである。図２は、実施例２１で得られた合成物の硬化物の動的粘弾性のスペクトルである。図１及び図２において、１は貯蔵弾性係数（ G' ）、２は損失弾性係数（ G'' ）、３は $\tan \delta$ をそれぞれ示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の製造方法（１）は、次の３工程からなる。

まず第１工程では、上記化合物（ａ）及び／又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物（ｂ）を、 -20°C ～ 150°C 程度の温度で１～１０００時間反応させて、その１分子中に２個未満、好ましくは０．１～１．５個の二級アミノ基（ $-\text{NH}-$ ）若しくはヒドロキシ基

($-OH$) を有し、1～10個の前記加水分解性基が直接珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物(合成物A)を合成する。反応は、有機溶媒等の媒体の存在下行っても良く、1000時間を超えて行っても何ら問題はない。化合物(a)、化合物(b)又はジルコアルミネート化合物は、1種に限らず2種以上使用しても良い。化合物(a)及び／又はジルコアルミネート化合物と化合物(b)の使用割合は、化合物(a)及び／又はジルコアルミネート化合物1モルに対して、通常化合物(b)は、化合物(a)又はジルコアルミネート化合物中の有機基(I)の数を α とした場合、 $\alpha \times (0.1 \sim 9)$ モル($\alpha \leq 1$)、 $(\alpha - 1) \times (0.1 \sim 9)$ モル($\alpha > 1$)程度であるが、後記第3工程での合成物Aと合成物Bの反応条件、発生する臭気等に応じて適宜調製される。また化合物(b)を過剰に使用して最終硬化物中に残留して、可塑剤として作用させても良いが、ブリードするほど多く用いることは好ましくない。しかし、化合物(b)を過剰に使用しても、化合物(b)が α , β -不飽和カルボニル化合物、 α , β -不飽和ニトリル化合物等の光硬化開始剤等によって重合する化合物の場合、光硬化開始剤と併用して硬化させる場合は問題はない。

次に第2工程では、上記化合物(c)、上記化合物(c-1)及び上記合成物Cから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物と上記化合物(d)及び／

又は上記化合物（d-1）を反応させて、その末端にイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を4重量%以下含有する（チオ）ウレタンプレポリマー（合成物B）を合成する。この際、合成物Bのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基含有量を4重量%以下とすることが肝要であり、4重量%を超えると本発明の目的は達成し得ない。化合物（c）、上記化合物（c-1）又は合成物Cと化合物（d）及び／又は上記化合物（d-1）との反応は、ウレタンプレポリマーを合成する際に通常行われている方法に従えば良い。

更に第3工程では、上記合成物Bのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物Aが0.5当量以上、好ましくは0.5～10当量の範囲となる割合で、上記合成物Aと上記合成物Bを反応させてウレタン系樹脂（合成物X）を製造する。より詳細にはフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基の数を β とし、上記合成物Aのイソシアネート基又はイソチオシアネート基と反応し得る活性水素の数を γ とすると、上記合成物Aを $\beta/\gamma \times (1 \sim 10)$ 当量とし、遊離のイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基が総て消失するようにする。合成物Aと合成物Bとの反応は、触媒作用を有する化合物の存在下若しくは不存在下、好ましくは窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気中、室温～110℃の温度で、1～1000時間行うのが望ましい。又、この反応は、有機溶媒等の

媒体の存在下で行うことも可能である。

上記触媒作用を有する化合物としては、有機錫触媒、金属錯体、塩基性物質、有機リン酸化合物等が使用可能であり、それらを例示すると、有機錫触媒として、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫オキサイド、オクチル酸第一錫、ジブチル錫フタレート、ジブチル錫メトキシド、ジオクチル錫ジマレート、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジバーサテート等が、金属錯体として、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、テトラキス（２－エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアリルオキシチタン、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタン、ジ－*n*－ブトキシ・ビス（トリエタノールアミナト）チタン、チタニウム・イソプロポキシオクチレングリコレート等のチタネート化合物類、チタニウムステアレート等のカルボン酸チタン類、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、オクチル酸コバルト、オクチル酸鉛、ナフテン酸コバルト等のカルボン酸金属塩、アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等金属アセチルアセトナート錯体等が、塩基性物質として、 γ －アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第４級アンモニウム塩類、三共エアプロダクツ社製のDABC O（登録商標）シリーズ、

D A B C O B L シリーズ等の複数の窒素を含む直鎖或いは環状の第三級及び第四級アンモニウム塩等が、有機リン酸化合物として、モノメチルリン酸、ジ-n-ブチルリン酸、リン酸トリフェニル等が挙げられる。

この反応で合成物 B のフリーのイソシアネート基、イソチオシアネート基は総て合成物 A と反応して、該イソシアネート基、イソチオシアネート基は完全に消失する。化合物 A の使用量は、実用上上記の使用範囲程度で充分であるが、その範囲を越えて使用しても、若干硬化が遅くなる程度で性能上はほとんど問題はないものの高価になるので、上記の使用範囲を超えての使用は好ましくない。なお上記触媒は、反応生成物の硬化触媒としても利用できる。

合成物 C は、化合物 (e) と化合物 (f) とを、化合物 (e) の基 (II) の総数を δ とした場合、化合物 (e) 1 モルに対して化合物 (f) を $\delta \times (0.1 \sim 3)$ モルとなるように、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で $0.1 \sim 1000$ 時間反応させることにより合成される。上記反応に用いられる化合物 (e) には、当然、アミノ基、アクリロイル基、エポキシ基、メルカプト基等が同一分子中に複数含まれていても何ら問題はない。上記反応は、有機溶媒等の媒体の存在下行っても良く、 1000 時間を超えて行っても何ら問題はない。上記反応で、有機錫化合物、アミン化合物、有機金属化合物等の触媒を添加しても何ら問題はない。化合物 (e) 及び化合物 (f)

は、1種に限らず2種以上併用しても良い。化合物(e)と化合物(f)の使用割合は、反応条件、コスト及び安定性に応じて適宜調製される。

合成物Xは、上記製造方法(1)に替えて、次の製造方法(2)で製造することができる。製造方法(2)は、上記合成物Bのフリーのイソシアネート基及び/又はイソチオシアネート基に対して β/γ 当量未満の範囲の上記合成物A、その基中に一級アミノ基、二級アミノ基、ヒドロキシ基及び/又はメルカプト基を有する有機基(I1)を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基の1~10個が直接珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物(g)、ジルコアルミネート化合物又はイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応し得る有機基を有する化合物(h)(これらを化合物Yという。)並びに上記合成物Bを、上記合成物A及び化合物Yの総量が上記合成物Bのフリーのイソシアネート基に対して、上記合成物A及び化合物Yのイソシアネート基又はイソチオシアネート基と反応し得る活性水素の数を ε とした場合、 $\beta/\varepsilon \times (1 \sim 10)$ 当量の範囲となる割合で用いて反応させる。

合成物Aと化合物Yと合成物Bの反応条件は、上記製造方法(1)の第3工程における合成物Aと合成物Bの反応の場合に準ずればよいが、それらの反応順序は重要である。すなわち、合成物Aと合成物Bを予め反応させ

た後、化合物 Y を合成物 B と反応させるか、合成物 A と化合物 Y を同時に用いて合成物 B と反応させるかのどちらかである。

上記製造方法（１）及び製造方法（２）において、上記合成物 A は、上記の通り上記化合物（a）と化合物（b）を反応することにより合成することができるが、より好ましい態様を下記〔１〕～〔５〕で詳細に説明する。下記のような態様を採ることによって、合成物 B の骨格だけでなく、その物性を自由に調整することが可能となる。

〔１〕上記化合物（a）として上記有機基（I）が１個の一級アミノ基を有する化合物（化合物（a-1））を、上記化合物（b）として上記化合物（i）をそれぞれ用い、化合物（a-1）１モルに対して化合物（i）が 0.2 ～ 1.7 モルの範囲となるようにして、両者を -20℃ ～ 80℃ で 0.1 時間 ～ 1000 時間程度求核付加反応を行う。両者の求核付加反応は、室温 ～ 80℃ でよいが場合によっては冷却が必要である。化合物（i）がモノマレイミドの場合、強靱性が向上する。但し、反応条件により、総ての反応が終了する前に、第 3 工程へ移行する場合には、化合物（i）を 1.7 モルを越えて使用してもなんら問題はない。〔２〕上記化合物（a）として上記有機基（I）が 2 個以上の一級若しくは二級アミノ基、及び／又は 1 個以上の一級及び二級アミノ基を有する化合物（化合物（a-2））を、上記化合物（b）

として上記化合物 (i)、上記化合物 (1) 又は上記化合物 (m) をそれぞれ用い、化合物 (a-2) 1 分子の活性水素の数をととした場合、化合物 (a-2) 1 モルに対して化合物 (i)、上記化合物 (1) 又は上記化合物 (m) が $(\xi - 1) \times (0.1 \sim 9)$ モルの範囲となるようにして、両者を $-20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ で $0.1 \sim 1000$ 時間程度求核付加反応を行う。両者の求核付加反応は、室温 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ でよいが場合によっては冷却が必要である。化合物 (i) がモノマレイミドの場合、強靱性が向上する。但し、反応条件により、総ての反応が終了する前に、第3工程へ移行する場合には、化合物 (i)、上記化合物 (1) 又は上記化合物 (m) を上記の範囲を越えて使用しても何ら問題はない。化合物 (i)、上記化合物 (1) 及び上記化合物 (m) は、1 種に限らず 2 種以上使用することができる。

[3] 上記化合物 (a) として上記有機基 (I) がアクリロイル基を有する化合物 (化合物 (a-3)) を、上記化合物 (b) として上記化合物 (n) 又は上記化合物 (o) をそれぞれ用い、化合物 (a-3) 中のアクリロイル基の数を η とした場合、化合物 (a-3) 1 モルに対して上記化合物 (n) 又は上記化合物 (o) を $\eta \times 0.1$ モル以上、好ましくは $\eta \times (0.2 \sim 1.5)$ モルの範囲となるようにして、両者を $-20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ で $0.1 \sim 1000$ 時間程度求核付加反応を行う。

[4] 上記化合物 (a) として上記有機基 (I) がエポ

キシ基を有する化合物（化合物（a-4））を、上記化合物（b）として上記化合物（p）をそれぞれ用い、化合物（a-4）中の上記有機基（I）の総数を θ とした場合、化合物（a-4）1モルに対して、上記化合物（p）を $\theta \times 0.1$ モル以上、好ましくは $\theta \times (0.2 \sim 1.5)$ モルの範囲となるようにして、両者を $-20^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ で $0.1 \sim 1000$ 時間程度混合反応させる。

[5] 上記珪素化合物（a）として上記有機基（I）がメルカプト基又はアミノ基を有する化合物（化合物（a-5））又はアミノ基を有する化合物（化合物（a-2））を、上記化合物（b）として上記化合物（q）又は上記化合物（r）をそれぞれ用い、化合物（a-5）又は化合物（a-2）中の活性水素の数を ι とした場合、化合物（a-5）又は化合物（a-2）1モルに対して化合物（q）又は上記化合物（r）を $\iota \times 0.1$ モル以上、好ましくは $\iota \times (0.2 \sim 1.5)$ モルの範囲となるようにして、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ で $0.1 \sim 1000$ 時間程度混合反応させる。化合物（q）として1個以上のアリル基と1個のヒドロキシ基を含有する化合物を用いる場合の反応は、紫外線照射（1分間から5時間程度）によっても良い。

なお、上記[2]において用いられる上記化合物（l）は、上記化合物（j）と上記化合物（k）とを反応させることにより得られるが、上記化合物（j）中のイソシ

アネート基及び／又はイソチオシアネート基の数を κ とした場合、上記化合物(j) 1モルと上記化合物(k) $(\kappa - 1) \times (0.1 \sim 1.9)$ モルを $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で $0.1 \sim 1000$ 時間反応させて合成する。

本発明の製造方法(3)は、(1)上記化合物(a-3)及び上記化合物(n)又は上記化合物(o)を反応させた後、上記化合物(i)、上記化合物(l)又は上記化合物(m)から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させて、その1分子内に2個未満、好ましくは $0.1 \sim 1.5$ 個の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、上記加水分解性基が直接 $1 \sim 10$ 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物(合成物D)を合成する工程、(2)上記合成物Bのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物Dが 0.5 当量以上、好ましくは $0.5 \sim 10$ 当量の範囲となる割合で、上記合成物Dと上記合成物Bを反応させる工程を有することを特徴とする合成物Xの製造方法である。

上記化合物(a-3)及び上記化合物(n)若しくは上記化合物(o)との反応は、上記化合物(a-3) 1モルに対して、上記化合物(n)又は上記化合物(o)を 0.1 モル以上、好ましくは $0.2 \sim 1.5$ モルの範囲で用い、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ で $0.1 \sim 1000$ 時間反応させて上記合成物Dの前駆体(合成物(1-D))

を合成する。上記合成物 (1-D) と上記化合物 (i)、上記化合物 (1) 又は上記化合物 (m) との反応は、上記合成物 (1-D) 中の二級アミノ基の数を λ とした場合、上記合成物 (1-D) 1 モルに対して、上記化合物 (i)、上記化合物 (1) 又は上記化合物 (m) を $\lambda \times 0.1$ モル以上、好ましくは $\lambda \times (0.2 \sim 1.5)$ モルの範囲で用い、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ で $0.1 \sim 1000$ 時間反応させて上記合成物 D を合成する。又、次いで行われる上記合成物 D と上記合成物 B との反応は、前記上記合成物 A と上記合成物 B との反応の場合と同様で良い。

本発明の製造方法 (4) は、(1) 上記化合物 (a-4) 及び上記化合物 (p) を反応させた後、上記化合物 (i)、上記化合物 (1) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的にを反応させて、その 1 分子内に 2 個未満、好ましくは $0.1 \sim 1.5$ 個の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、上記加水分解性基が直接 $1 \sim 10$ 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物 (合成物 E) を合成する工程、(2) 上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 E が 0.5 当量以上、好ましくは $0.5 \sim 10$ 当量の範囲となる割合で、上記合成物 E と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とする合成物 X の製造方法である。

上記化合物 (a-4) 及び上記化合物 (p) を反応させた後、上記化合物 (i)、上記化合物 (l) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を反応させて、合成物 E を合成する方法は、上記化合物 (a-3) 及び上記化合物 (n) 若しくは上記化合物 (o) を反応させた後、上記化合物 (i)、上記化合物 (l) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を反応させて合成物 D を合成する方法と同じで良い。又、次いで行われる上記合成物 E と上記合成物 B との反応は、前記上記合成物 A と上記合成物 B との反応の場合と同様で良い。

本発明の製造方法 (5) は、(1) 上記化合物 (a-5) 及び／又は上記化合物 (a-2) 並びに上記化合物 (q)、上記化合物 (r) 又はジルコアルミネート化合物を反応させた後、上記化合物 (i)、上記化合物 (l) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的にを反応させて、その 1 分子内に 2 個未満、好ましくは 0.1 ~ 1.5 個の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、上記加水分解性基が直接 1 ~ 10 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物 (合成物 F) を合成する工程、(2) 上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 F が 0.5 当量以上、好ましくは 0.5 ~ 10 当量の範囲となる割合で、上記合成物 E と上記合成物 B を反応させる工程を有することを

特徴とする合成物 X の製造方法である。

上記化合物 (a-5) 及び／又は上記化合物 (a-2) 並びに上記化合物 (q)、上記化合物 (r) 又はジルコアルミネート化合物を反応させた後、上記化合物 (i)、上記化合物 (l) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を反応させて、合成物 F を合成する方法は、上記化合物 (a-3) 及び上記化合物 (n) 若しくは上記化合物 (o) を反応させた後、上記化合物 (i)、上記化合物 (l) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を反応させて合成物 D を合成する方法と同じで良い。又、次いで行われる上記合成物 F と上記合成物 B との反応は、前記上記合成物 A と上記合成物 B との反応の場合と同様で良い。

本発明の製造方法 (6) は、上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対してその基中に 1 個のヒドロキシ基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接チタン原子に結合した化合物 (化合物 (s)) が 1 当量以上、好ましくは 1 ~ 10 当量の範囲となる割合で、上記化合物 (s) と上記合成物 B を反応させて合成物 X を製造することを特徴とする。

上記化合物 (s) と上記合成物 B との反応は、前記上記合成物 A と上記合成物 B との反応の場合と同様で良い。

本発明の製造方法 (7) は、(1) 上記化合物 (t)

と上記化合物（１）及び上記化合物（ｍ）から選ばれる１種若しくは２種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させて合成物Ｇを合成する工程、（２）上記合成物Ｂと、合成物Ｂのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して０．１～５当量の範囲の上記化合物（ｔ－１）若しくは上記合成物Ｇ、又は０．１～５当量の範囲の上記化合物（ｔ－１）若しくは上記合成物Ｇ及び０．２当量以上の上記合成物Ａを反応させる工程を有することを特徴とする合成物Ｘの製造方法である。

上記化合物（ｔ）と上記化合物（１）及び上記化合物（ｍ）から選ばれる１種若しくは２種以上の化合物との反応は、上記製造方法（３）における上記化合物（ｉ）、上記化合物（１）及び上記化合物（ｍ）から選ばれる１種若しくは２種以上の化合物を反応させて合成物Ｄを合成する方法と同じで良い。又、次いで行われる上記合成物Ｂと、上記化合物（ｔ－１）若しくは上記合成物Ｇ、又は上記化合物（ｔ－１）若しくは上記合成物Ｇ及び上記合成物Ａとの反応は、－２０℃～１００℃で０．１～１０００時間行われる。上記反応は有機溶媒等の存在下行っても良い。上記反応で得られる合成物Ｘが不安定の場合は、更に上記化合物（１）又は上記化合物（ｍ）と反応させて調整することができる。

本発明の製造方法（８）は、（１）上記化合物（ｕ）と上記化合物（１）及び上記化合物（ｍ）から選ばれる１種若しくは２種以上の化合物を同時又は逐次的に反応

させて合成物 H を合成する工程、(2) 上記合成物 B と、合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して 0.1 ～ 5 当量の範囲の上記化合物 (u-1) 若しくは上記合成物 H、又は 0.1 ～ 5 当量の範囲の上記化合物 (u-1) 若しくは上記合成物 H 及び 0.9 当量以下の上記合成物 H を反応させた後、上記化合物 (u-1) 若しくは上記合成物 H のエポキシ基に対して 6 当量未満の上記合成物 A と反応させる工程を有することを特徴とする合成物 X の製造方法である。

上記化合物 (u) と上記化合物 (1) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物との反応は、上記製造方法 (3) における上記化合物 (i)、上記化合物 (1) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を反応させて合成物 D を合成する方法と同じで良い。又、次いで行われる上記合成物 B と、上記化合物 (u-1) 若しくは上記合成物 H、又は上記化合物 (u-1) 若しくは上記合成物 H 及び上記合成物 H との反応は、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ で 0.1 ～ 1000 時間行われる。上記反応は有機溶媒等の存在下行っても良い。更に行われる上記合成物 A との反応は、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ で 0.1 ～ 1000 時間行われる。上記反応は有機溶媒等の存在下行っても良い。更に、上記反応で得られる合成物 X が不安定の場合は、上記製造方法 (7) の場合と同様に、上記化合物 (1) 又は上記化合物 (m) と反応させて調整することができる。

本発明の製造方法（９）は、（１）上記化合物（v）と、化合物（v）に対して０．５～２当量の上記化合物（w）又はジルコアルミネート化合物とを反応させた後、上記化合物（i）、上記化合物（l）及び上記化合物（m）から選ばれる１種若しくは２種以上の化合物を反応させて、その１分子中に２個未満、好ましくは０．１～１．５個の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、１～１０個の該加水分解性基が直接珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物に結合した化合物又はジルコアルミネート化合物反応生成物（合成物 I）を合成する工程、（２）上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 A が０．５当量以上、好ましくは０．５～５当量の範囲となる割合で、上記合成物 I と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とする合成物 X の製造方法である。

上記化合物（v）と、上記化合物（w）又はジルコアルミネート化合物との反応は、 -20°C ～ 100°C で０．１～１０００時間行う。又、次いで行われる上記化合物（i）、上記化合物（l）及び上記化合物（m）から選ばれる１種若しくは２種以上の化合物との反応は、上記製造方法（３）における上記化合物（i）、上記化合物（l）及び上記化合物（m）から選ばれる１種若しくは２種以上の化合物を反応させて合成物 D を合成する方法と同じで良い。上記合成物 I と上記合成物 B との反応は、

前記上記合成物 A と上記合成物 B との反応の場合と同様で良い。

本発明の製造方法 (10) は、(1) 上記化合物 (x) と上記化合物 (i)、上記化合物 (1) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させて、上記合成物 J を合成する工程、(2) 上記合成物 B と、合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して 0.1 ～ 5 当量の範囲の上記化合物 (x-1) 若しくは上記合成物 J、又は 0.1 ～ 5 当量の範囲の上記化合物 (x-1) 若しくは上記合成物 J 及び 0.9 当量以下の上記合成物 A を反応させた後、上記化合物 (x-1) 若しくは上記合成物 J に対して 6 当量未満の上記合成物 A と反応させて上記合成物 K を合成し、更に合成物 K を硬化剤にて硬化させる工程を有することを特徴とする合成物 X の製造方法である。

上記化合物 (x) と上記化合物 (i)、上記化合物 (1) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物との反応は、上記製造方法 (7) における工程 (1) と同様で良い。次いで行われる上記合成物 B と、上記化合物 (x-1) 若しくは上記合成物 J、又は上記化合物 (x-1) 若しくは上記合成物 J 及び上記合成物 A との反応は、上記製造方法 (7) における工程 (2) と同様で良い。更に行われる上記合成物 A との反応は、上記製造方法 (8) における工程 (2) の場合

と同様で良い。

本発明の製造方法(11)は、(1)上記化合物(c)、上記化合物(c-1)及び上記合成物Cから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物の存在下、上記化合物(y)を重合して重合物(合成物L)を得る工程、(2)合成物Lと上記化合物(d)及び上記化合物(d-1)から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を反応させて、その末端にイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を4重量%以下含有するウレタンプレポリマー(合成物M)を合成する工程並びに(3)上記合成物Mのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記各方法で得られる合成物A、合成物D、合成物E、上記合成物F、上記合成物I、上記化合物(a-1)、上記化合物(a-2)、上記化合物(g)、上記化合物(h)、上記化合物(k)、上記化合物(o)、上記化合物(p)、上記化合物(q)、上記化合物(s)、上記化合物(t)、上記化合物(t-1)、上記化合物(u)及び上記化合物(u-1)から選ばれる1種又は2種以上の合成物若しくは化合物を0.5当量以上、好ましくは0.5～10当量の範囲となる割合で、上記1種又は2種以上の合成物若しくは化合物と上記合成物Mとを同時又は逐次的に反応させる工程を有することを特徴とする合成物Xの製造方法である。

上記化合物(c)、上記化合物(c-1)及び上記合

成物 C から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物又は合成物の存在下、上記化合物 (y) を重合して重合物 (合成物 L) を得る方法は、ラジカル重合触媒の存在下、40 ~ 150℃で 0.1 ~ 1000 時間、窒素気流中、上記化合物 (y) をラジカル重合させる。この際、チオール、メルカプトシラン等の連鎖移動剤を存在させるのが好ましい。又、合成物 L と上記化合物 (d) 及び上記化合物 (d-1) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物との反応は、前記製造方法 (1) における第 2 工程と、上記 1 種又は 2 種以上の合成物若しくは化合物と上記合成物 M との反応は、前記製造方法 (1) における第 3 工程と同様に行えば良い。

本発明の製造方法 (12) は、上記合成物 B 及び上記合成物 M と、合成物 D、合成物 E、上記合成物 F、上記合成物 I、上記化合物 (a-1)、上記化合物 (a-2)、上記化合物 (g)、上記化合物 (h)、上記化合物 (k)、上記化合物 (o)、上記化合物 (p)、上記化合物 (q)、上記化合物 (s)、上記化合物 (t)、上記化合物 (t-1)、上記化合物 (u) 及び上記化合物 (u-1) から選ばれる 1 種又は 2 種以上の合成物若しくは化合物を、上記合成物 A 及び上記 1 種又は 2 種以上の合成物若しくは化合物の総量が上記合成物 B 又は上記合成物 M のイソシアネート基及び / 又はイソチオシアネート基に対して 0.5 当量以上、好ましくは 0.5 ~ 1.0 当量の範囲となる割合で用いて同時又は逐次的に反

応させる工程を有することを特徴とする合成物 X の製造方法である。上記 1 種又は 2 種以上の合成物若しくは化合物と上記合成物 B 又は上記合成物 M との反応は、前記製造方法 (1) における第 3 工程と同様に行えば良い。

本発明の製造方法 (13) は、上記合成物 B 又は上記合成物 M と、上記合成物 B 又は上記合成物 M のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して 1 当量未満の範囲の上記化合物 (z) 又はジルコアルミネート化合物とを反応させた後、上記各方法で得られる上記合成物 A、上記合成物 D、上記合成物 E、上記合成物 F、上記合成物 I、上記化合物 (a-1)、上記化合物 (a-2)、上記化合物 (g) (メルカプト基を有する有機基を化合物は除く)、上記化合物 (h) (メルカプト基を有する有機基を化合物は除く)、上記化合物 (k)、上記化合物 (o)、上記化合物 (p)、上記化合物 (q)、上記化合物 (s)、上記化合物 (t)、上記化合物 (t-1)、上記化合物 (u)、上記化合物 (u-1) 及びジルコアルミネート化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上の合成物若しくは化合物を上記イソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記化合物 (z) 又はジルコアルミネート化合物との総量が 0.5 当量以上、好ましくは 0.5 ~ 10 当量の範囲となる割合で用いて反応させることを特徴とする合成物 X の製造方法である。

上記合成物 B 又は上記合成物 M と上記化合物 (z) 又

はジルコアルミネート化合物との反応は、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ で0.1～10.00時間の条件で行われる。次いで行われる上記1種又は2種以上の合成物若しくは化合物との反応は、前記製造方法(1)における第3工程と同様に行えば良い。

この製造方法(13)は、上記合成物Bの末端をメルカプト基含有珪素化合物(化合物(z))でシリル化する場合の有効な手法を示すものである。すなわちイソシアネート基が残留すると系の粘度が増粘傾向を示し、上記化合物(z)が多すぎると錫系触媒で硬化させる場合遅延してしまう。これらの欠点を改良するために有効な手法である。しかしながら、上記の手法でも、イソシアネート基が残留したり、上記化合物(z)が多すぎる場合があり、その場合は、更に残留上記化合物(z)と反応性の良いモノイソシアネート化合物、モノエポキシ化合物等を反応させて残留メルカプト基を消滅させた後、過剰のイソシアネート基又はエポキシ基を製造方法(13)で用いられる合成物A等の合成物や化合物(a-1)等の化合物を反応させて、イソシアネート基又はエポキシ基を消滅させることもできる。特に主鎖に結合したイソシアネート化合物の残留は、増粘の原因になるので注意を要する。

上記合成物Xを調製する際に用いられる各化合物について、以下詳細に説明する。

化合物(a)としては、 γ -アミノプロピルトリエト

キシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピル-メチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピル-メチルジメトキシシラン等の上記有機基(I)が1個の一級アミノ基を有する化合物(a-1)、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、この他特殊アミノシランである信越化学工業社製、商品名: KBM 6063、X-12-896、KBM 576、X-12-565、X-12-580、X-12-806、X-12-666、X-12-5263、KBM 6123、X-12-577、X-12-575、X-12-563B、X-12-562等の上記有機基(I)が一級アミノ基、二級アミノ基を有する化合物(a-2)、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の上記有機基(I)がアクリロイル基を有する化合物(a-3)、 β -(3,4-ジエポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等の上記有機基(I)がエポキシ基を有する化合物(a-4)、 γ -トリメトキシシリルプロピルメルカプタン、 γ -メチルジメトキシシリルプロピルメルカプタン、 γ

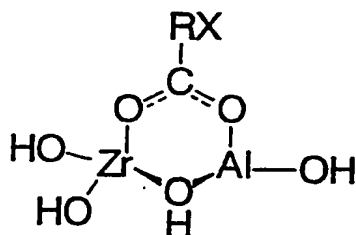
ートリエトキシシリルプロピルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等の上記有機基(I)がメルカプト基を有する化合物(a-5)等が挙げられるが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

化合物(a)として上記の珪素化合物の他、下記のチタン化合物を挙げることができる。チタン化合物としては、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラキス(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタネート、ビス(ジオクチルパイロフォスフェート)オキシアセテートチタネート等のヒドロキシ基を有する化合物(a-6)、イソプロピルトリス(N-アミノエチル-アミノメチル)チタネート等の一級アミノ基および二級アミノ基を有する化合物等を例示することができる。

チタン化合物としては上記の化合物の他、1個のヒドロキシ基を有し、上記加水分解性基が直接チタン原子に結合した上記化合物(s)の、味の素社製チタンカップリング剤(商品名:プレニアクト;KR 41B, KR 138S, KR 238S, 338X)等が挙げられる。

又、ジルコアルミネート化合物としては、ローヌプー

ラン社製の下記的一般式で表される化合物が使用可能である。



なお、式において、Xは NH_2 、 COOH 又は SH を示す。

上記化合物（b）としては、 α 、 β -不飽和カルボキシ化合物、 α 、 β -不飽和ケトン化合物、 α 、 β -不飽和アルデヒド化合物等の α 、 β -不飽和カルボニル化合物若しくは α 、 β -不飽和ニトリル（但し、これらはヒドロキシ基不含）（化合物（i））、モノ一級アミン化合物（化合物（n））、活性水素を1個含有する化合物（化合物（p））、1個以上のエポキシ基を有する化合物、ヒドロキシ基含有アクリレート、ヒドロキシ基含有マレイミド、1個のアリル基と1個のヒドロキシ基を含有する化合物（化合物（q））が挙げられる。

具体的には、化合物（i）として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンタジ

エニルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-ステアリルアクリレート、ドデシルアクリレート、2シアノアクリレート、2シアノアクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、東亜合成社製アロニックスの単官能特殊アクリレート（商品名：M-101、M-102、M-110、M-111、M-113、M-117、M-120、M-156、M-5300、M-5400、M-5600、M-5700）、ダイセル化学工業社製の商品名：Placcelel FA-1等、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等のアクリロキシシラン化合物、2-シアノアクリレート、2-シアノアクリル酸エチル、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、ジエチルフェニルマレイミド等のモノマレイミド、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-n-ブチル等マレイン酸エステル、フマル酸ジエチル等フマル酸エステルが、化合物（n）として、エチルアミン、アリルアミン、イソプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミ

ノプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、ステアリルアミン、2-フェニルエチルアミン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、各種イミダゾール化合物等が、化合物(o)として、アミノシラン、メルカプトシシラン等の分子内に0.2個以上の活性水素を有する化合物であれば如何なる化合物が含まれる。例えば、信越化学工業社製の各種シラン化合物(商品名: KBM 602、KBM 603、KBM 6063、X-12-896、X-12-565、X-12-580)、アリル尿素、ジエチルアミン等が挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。その他、上記シラン化合物、例えば KBM 602 と 2-エチルヘキシルアクリレートとの反応生成物等も使用可能である。化合物(p)として、ジイソプロピルアミン、ジエチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、2-ピロリドン、各種イミダゾール化合物、ピロリジン、ピペリジン、1-ベンジルピペラジン等の二級アミン1個を有する化合物、各種アミノシラン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン等のモノメルカプタン化合物、更に上記化合物(a-1)、上記化合物(a-2)、上記化合物(a-5)等も含まれる。化合物(q)として、クレジルグリシジルエーテル、P-tertブチルフェ

ニルグリシジルエーテル、エチルヘキシルグリシジルエーテル、長鎖脂肪族グリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、クレゾールグリシジルエーテルその他各種アルキルグリシジルエーテル、アルキルフェノールグリシジルエーテル、モノエポキシシラン化合物、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド等のモノエポキシ化合物、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスルトールトリアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等のヒドロキシ基含有アクリレート化合物、p-ヒドロキシルフェニルモノマレイミド等の1個以上のヒドロキシル基含有モノマレイミド化合物、アリルアルコール、アリルフェノール、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル等の1個のアリル基及び1個のヒドロキシル基を含有する化合物等が挙げられる。

化合物(m)としてのモノイソシアネートとしては、イソシアン酸エチル、イソシアン酸n-ドデシル、イソシアン酸p-トルエンスルホニル、イソシアン酸n-ヘキシル、イソシアン酸ベンジル、イソシアン酸2-メトキシフェニル等のR-NCOの一般式で示される化合物の他、信越化学工業社製、商品名：KBE9007等のイソシアネートシラン、モノチオイソシアネートとしては、イソチオシアン酸エチル、イソチオシアン酸フェニル、イソチオシアン酸ベンジル、イソチアン酸メチル、イソ

チオシアン酸 2-メチルフェニル等の $R-NCS$ の一般式で示される化合物が挙げられる。

化合物 (1) を合成する際に用いられる化合物 (j) としては、下記化合物 (d) の中から選択される。

又、化合物 (1) を合成する際に用いられる化合物 (k) としてのモノアルコールとしては、 ROH の一般式で表される化合物の中で、一級アミノ基、二級アミノ基、カルボキシ基、マロニル基若しくはメルカプト基等、ヒドロキシ基以外のイソシアネート基と反応する基を持たないモノアルコールである。ジエチレングリコールモノブチルエステル等ポリエステルジオールのモノエステル類、フェノール等の芳香族系化合物も含まれる。モノ一級アミンとしては、 RNH_2 の一般式で表される化合物の中で、ヒドロキシ基、二級アミノ基、カルボキシ基、マロニル基若しくはメルカプト基等、一級アミノ基以外のイソシアネート基と反応する基を持たないモノ一級アミンである。 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン等やアニリン、ベンジルアミン等の芳香族系化合物も含まれる。モノ二級アミンとしては、 $RNHR'$ の一般式で表される化合物の中で、ヒドロキシ基、一級アミノ基、カルボキシ基、マロニル基若しくはメルカプト基等、二級アミノ基以外のイソシアネート基と反応する基を持たないモノ二級アミンである。 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアリールアミノシラン等やピリジン、ピペリジン等の複

素環状化合物も含まれる。モノマロニル化合物としては、 $\text{R-CO-CH}_2\text{-CO-R'}$ の一般式で示される化合物の中で、ヒドロキシ基、一級アミノ基、二級アミノ基、カルボキシ基若しくはメルカプト基等、マロニル基以外のイソシアネート基と反応する基を持たないモノマロニル化合物である。マロン酸エステル類、アセチルアセトン等を含む。モノカルボン酸としては、 R-COOH の一般式で示される化合物の中で、ヒドロキシ基、一級アミノ基、二級アミノ基、マロニル基若しくはメルカプト基等、カルボキシ基以外のイソシアネート基と反応する基を持たないモノカルボン酸化合物である。安息香酸等芳香族化合物も含まれる。モノチオールとしては、 R-SH の一般式で表される化合物の中で、ヒドロキシ基、一級アミノ基、二級アミノ基、カルボキシ基、マロニル基若しくはメルカプト基等、メルカプト基以外のイソシアネート基と反応する基を持たないモノチオールである。 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等も含まれる。

ポリオール化合物(c)としては、ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールが挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA等のジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリ

セリン等のトリオール類、ソルビトール等、更にアンモニア、エチレンジアミン、尿素、モノメチルジエタノールアミン、モノエチルジエタノールアミン等のアミン類の1種又は2種以上の存在下、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等を開環重合して得られるランダム又はブロック共重合体、この他エチレン・ α オレフィン骨格を有するポリオレフィン骨格のポリオール、アクリル骨格のポリオール等、及びこれらの混合物等が挙げられる。これらのものの他、弗素原子、珪素原子、窒素原子、硫黄原子等を含むポリオール化合物も含まれる。

ポリエステルポリオールとしては、例えばマレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等のジカルボン酸単独若しくは混合物と上記ジオール類単独若しくは混合物を重縮合して得られる重合体、 ϵ -カプロラクトン、バレロラクトン等の開環重合体等、ヒマシ油等の活性水素を2個以上有する活性水素化合物等が挙げられ、通常分子量が50～25,000のものが使用され、それらは使用目的や性能によって使い分ければ良い。

ポリチオール化合物(c-1)としては、一般式HS-(R-SS)_n-R-SH(但し、式中Rは、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-O-C_3H_6-$ 又は $-C_2H_4-O-(C_2H_4-O)_m-C_2H_4-$ であり、n及びmは、

2 ～ 50 の整数である。) で示される液状ポリサルファイドが挙げられる。

ポリイソシアネート化合物 (化合物 (d)) としては、ジイソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物を除くポリイソシアネート化合物が挙げられる。ジイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ジイソシアネート化合物等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ジイソシアネート化合物：トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート等。

脂環式ジイソシアネート化合物：1, 3-シクロペンレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-ビス (イソシ

アネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート等。

芳香脂肪族ジイソシアネート化合物：1,3-若しくは1,4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、1,3-若しくは1,4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン又はそれらの混合物等。

芳香族ジイソシアネート化合物：m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等。

ジイソシアネート化合物を除くポリイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ポリイソシアネート化合物：リジンエステルトリイソシアネート、1,4,8-トリイソシアネートオクタン、1,6,11-トリイソシアネートウンデカン、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-トリイソシアネートヘキサン、

2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン等。

脂環式ポリイソシアネート化合物：1, 3, 5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネートメチル-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、2-(3-イソシアネートプロピル)-2, 5-ジ(イソシアネートメチル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2-(3-イソシアネートプロピル)-2, 6-ジ(イソシアネートメチル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、3-(3-イソシアネートプロピル)-2, 5-ジ(イソシアネートメチル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン等。

芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物：1, 3, 5-トリイソシアネートメチルベンゼン等。

芳香族ポリイソシアネート化合物：トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等。

ポリイソチオシアネート化合物（化合物（d-1））としては、フェニルジイソチオシアネート等が挙げられる。

これら化合物（d）及び化合物（d-1）の使用に際し、シーリング材・接着剤のベースとしての樹脂の使用で黄変性が問題になる場合には、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族のポリイソシアネートを使用するのが好ましい。又、ポリイソシアネート化合物及びポリイソチオシアネート化合物は、1種に限らず、それらから選ばれる2種以上を併用することができる。

分子末端にアミノ基、アクリロキシ基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる基（II）を1個以上有し、数平均分子量が50～25000の化合物（化合物（e））としては、骨格がプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド、又はそれらの混合物で、数平均分子量が200～5000の末端モノアミン、ジアミン、トリアミンであるポリアミン化合物としてのテキサコケミカル社製の商品名：ジェファーマミン；Mシリーズ、Dシリーズ、EDRシリーズ（EDR-148等）、Tシリーズ等の他、各種ポリエポキシ化合物、ポリアクリル化合物が挙げら

れる。ポリエポキシ化合物としては、エピコート 1001, 1004 (商品名, 油化シェルエポキシ社製) 等の多価エポキシ化合物が挙げられる。ポリアクリル化合物としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、各種ウレタンアクリレート等が挙げられる。メルカプト基を有する化合物としては、LP-282、LP-55 (商品名; 東レチオコール社製) 等が挙げられる。

化合物 (e) と反応させる化合物 (f) としては、化合物 (e) が上記ポリアミン化合物の場合、モノアクリレート化合物 (アクリロイル基を有するシランカップリング剤も含まれる。) が挙げられる。これらはマイケル付加して二級アミンを生じる。化合物 (e) がポリエポキシ化合物の場合、モノメルカプタン化合物、モノメルカプトシラン化合物、アリアルアミノシラン化合物、1個の二級アミノ基を有する各種化合物等が挙げられ、反応により1個のヒドロキシ基を生じる。又、化合物 (e) がポリアクリル化合物の場合、モノ一級アミン化合物、モノ二級アミン化合物、モノ一級若しくは二級アミノ基含有シラン化合物が挙げられる。

上記製造方法 (2) における化合物 (g) としては、シラザン等の二級アミノ基が直接珪素原子に結合した珪素化合物は除かれるが、上記化合物 (a) として例示した化合物が使用可能であり、特に γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシ

ラン、 γ -アミノプロピル-メチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピル-メチルジメトキシシラン等の化合物 (a-1)、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の化合物 (a-2)、この他特殊アミノシランである前記商品名: KBM 6063、X-12-896、KBM 576、X-12-565、X-12-580等が好適である。更に、化合物 (a-5) に示すメルカプト基を含有するカップリング剤、化合物 (a-6) に示すチタン化合物が挙げられる。

又、上記化合物 (h) としては、活性水素を有する化合物であればいずれでも良く、例えばモノアルコール化合物、多価アルコール化合物、モノチオール化合物、多価チオール化合物、モノアミン化合物、多価アミン化合物、モノカルボキシ化合物、多価カルボキシ化合物、各種カーボネート化合物等が挙げられる。それら化合物は、上記例示した化合物の中から選択できる。

上記化合物 (r) としては、上記化合物 (a) の化合物 (a-4) の中から選択される。

上記化合物 (s) としては、上記化合物 (a) のチタン化合物の中から選択される。

上記化合物 (t) としては、2-アクリロイロキシエチル酸ホスフェート、共栄社化学社製、商品名; エポ

キシエステル 40M, 70PA, 200PA, 3002A, 3002M, 3000M, 200EA, 400EA 等が、上記化合物 (t-1) としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチル酸ホスフェート、共栄社化学社製、商品名；エポキシエステル M-600A 等が挙げられる。

上記化合物 (u) としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の高分子量タイプのもの、例えば、ダイセル社製、商品名；EHP E-3150、油化シェルエポキシ社製、商品名；エピコート 1001, 1004 等が、上記化合物 (u-1) としては、グリシドール、グリセロールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

上記化合物 (v) のエポキシ基を有する化合物としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、アミンをグリシジル化したエポキシ樹脂、複素環を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂等が挙げられ、それらは 1 種又は 2 種以上選択して用いることができる。

又、化合物（v）のアクロイル基を有する化合物としては、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール（PEG）（#200）ジアクリレート、PEG（#400）ジアクリレート、PEG（#600）ジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド（EO）付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパン-アクリル酸-安息香酸エステル、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸-ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、アルキレングリコール型EO変性物等の他、東亜合成社製、商品名：アロニックス（M-400、M-408、M-450、M-1100、M-1200、M-1310、M-1600、M-6100、M-6200、

M - 6 2 5 0、M - 6 5 0 0) が挙げられる。

上記化合物 (w) としては、上記化合物 (a) の中から選択される。

上記化合物 (x) としては、ビニル基 (アリル基を含む) を有する化合物としては、ビニル - n - ヘキシルカルビノール、ビニルメチルカルビノール、アリルアルコール、ビニルメチルカルビノール、アリルフェノール、1 - ブテン - 3 - オール、4 - アリルカテコール、 α - フェニルアリルアルコール、アリルカルビノール等のヒドロキシ基を含有する化合物、ビニルアニリン、アリルアニリン等の二級アミノ基を含有する化合物、アリルアミン、シンナミルアミン等の一級アミノ基を含有する化合物、sec - アリルシステイン等の一級アミノ基とカルボキシル基を含有する化合物、アリル尿素等の一級アミノ基と二級アミノ基を含有する化合物、3 - アリロキシプロピオン酸、アリル酢酸、4 - ビニルベンゾイル酸等のカルボキシル基を含有する化合物、アリルメルカプタン等のメルカプト基を含有する化合物が挙げられる。

又、エチニレン基を持つ化合物としては、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール、エチニルエストラジオール、オイゲノール、プロパルギルアルコール、1 - ブチン - 3 オール、2 - ブチン - 1 オール等のヒドロキシ基を含有する化合物、3 - エチニルアニリン、4 - エチニルアニリン等の二級アミノ基を含有する化合物、プロパルギルアミン等の一級アミノ基を含有する化合物、2 -

ブチン酸等のカルボキシル基を含有する化合物が挙げられる。

この他、エポキシ基を有する化合物としては、上記化合物（u）及び上記化合物（u-1）、アクリロイル基を有する化合物としては、上記化合物（t）及び上記化合物（t-1）中から選ばれる。

上記化合物（y）の（メタ）アクリロイル基含有モノマー及びヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、上記化合物（i）及び上記化合物（q）の中から選択される他、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メ

タ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、
テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ブトキシ
エチル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリ
コール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アク
リレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェ
ノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリ
コール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコー
ル (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール
(メタ) アクリレート、エトキシエチレングリコール
(メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコー
ル (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリ
コール (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニル
(メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) ア
クリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、
トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、イソボルニ
ル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレー
ト、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、イソブトキシ
メチル (メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、
N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアルデヒ
ド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、t-オ
クチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル
(メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ)
アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル
(メタ) アクリレート、N, N-ジメチル (メタ) アク
リルアミド、N, N'-ジメチルアミノプロピル (メタ)

アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類等の単官能性化合物及び該単官能性化合物の市販品として、東亜合成化学工業社製の商品名：アロニックス M 1 0 2, M 1 1 1, M 1 1 4, M 1 1 7、日本化薬社製の商品名：K A Y A H A D T C 1 1 0 S, R 6 2 9, R 6 4 4、大阪有機化学製の商品名：ビスコート 3 7 0 0 等が挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。

更に、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A のグル

シジルエーテルに（メタ）アクリレートが付加させたエポキシ（メタ）アクリレート等の多官能性化合物及び該多官能性化合物の市販品として、三菱化学社製の商品名：ユピマーUV，SA1002，SA2007、大阪有機化学製の商品名：ビスコート700、日本化薬社製の商品名：KAYADAD R-604，DPCA-20，DPCA-30，DPCA-60，DPCA-120，HX-620，D-310，D-330、東亜合成化学工業社製の商品名：アロニックスM-210，M-215，M-315，M-325等が挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。

該珪素化合物としては、上記化合物（a-3）の中から選択される。

上記化合物（z）は、上記化合物（a-5）の中から選択される。

本発明の製造方法（14）は、（1）上記化合物（a b）又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物（1）、上記化合物（m）及び上記化合物（i）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、上記合成物Nを合成する工程、（2）合成物Nと、上記化合物（j）又は上記化合物（j）及び上記化合物（k）とを反応させて得た化合物（bb）とを反応させて、上記合成物Oを合成する工程及び（3）合成物Oと、上記化合物（c）、上記化合物（c-1）、ポリアミン化合物（化合物（cb））、上記合成物C及び

上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂（合成物 Y という。）の製造方法である。

上記工程（1）では、上記化合物（a b）又はジルコアルミネート化合物 1 モルと、上記化合物（1）、上記化合物（m）及び上記化合物（i）から選ばれる化合物を上記化合物（a b）又はジルコアルミネート化合物中のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応し得る活性水素の数を μ 個とした場合に $(\mu - 1) \times (0.1 \sim 9)$ モルの範囲で用いて、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で $0.1 \sim 1000$ 時間反応させて、合成物 N を合成する。

上記の反応は、有機溶媒等の媒体の存在下行っても良く、200 時間を超えて行っても何ら問題はない。上記（1）及び（2）の反応で、有機錫化合物、アミン化合物、有機金属化合物等触媒を添加しても何等問題はない。上記各化合物は、1 種に限らず 2 種以上併用して用いても良い。上記化合物（a b）又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物（1）、上記化合物（m）及び上記化合物（i）から選ばれる化合物の使用割合は、反応条件、コスト及び安定性に依じて適宜調製される。

上記工程（2）では、上記合成物 N を $(\nu - 1) \times (0.1 \sim 9)$ モル（ ν は上記化合物（j）又は上記化合物（b b）中のイソシアネート基及び／又はイソチオ

シアネート基の数)と上記化合物(j)又は上記化合物(b b) 1モルとを $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で0.1~1000時間反応させて、上記合成物Oを合成する。この反応は、有機溶媒等の媒体の存在下行っても良く、1000時間を超えて行っても何ら問題はない。上記の反応で、有機錫化合物、アミン化合物、有機金属化合物等触媒を添加しても何等問題はない。上記各化合物は、1種に限らず2種以上併用して用いても良い。上記合成物Nと、上記化合物(j)又は上記化合物(b b)の使用割合は、反応条件、コスト及び安定性に応じて適宜調製される。

上記化合物(b b)を調製する際に用いられる上記化合物(k)としては、モノアルコール、モノ一級アミン、モノ二級アミン、モノマロニル化合物、モノカルボン酸、モノチオール及びモノアミド化合物から選ばれる化合物が特に好ましい。

上記工程(3)では、上記化合物(c)、上記化合物(c-1)、化合物(c b)、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物1モルと、これら上記化合物(c)、上記化合物(c-1)、化合物(c b)、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物の一分子中に含まれるイソシアネート基と反応する活性水素の数をもととしたとき $\times (0.1 \sim 50)$ モルの上記合成物Lを $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で0.

1 ～ 1 0 0 0 時間反応させて、目的とする合成物 Y を合成する。上記反応には、当然、上記化合物 (c)、上記化合物 (c - 1)、化合物 (c b)、上記合成物 C 及び上記合成物 L は混合して用いても良い。上記反応は、有機溶媒等の媒体の存在下行っても良く、1 0 0 0 時間を超えて行っても何ら問題はない。上記反応で、有機錫化合物、アミン化合物、有機金属化合物等触媒を添加しても何等問題はない。上記化合物 (c)、上記化合物 (c - 1)、化合物 (c b)、上記合成物 C 及び上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物と合成物 O の使用割合は、反応条件、コスト及び安定性に応じて適宜調製される。

本発明の製造方法 (1 5) は、(1) 上記化合物 (d b) と、上記化合物 (l)、上記化合物 (m) 及び上記化合物 (i) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、上記合成物 P を合成する工程、(2) 合成物 P と、上記化合物 (j) 又は上記化合物 (b b) とを反応させて、合成物 Q を合成する工程及び (3) 合成物 Q と、上記化合物 (c)、上記化合物 (c - 1)、上記化合物 (c b)、上記合成物 C 及び上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とする合成物 Y の製造方法である。

この製造方法 (1 5) の反応条件は、上記製造方法 (1 4) と同様で良い。製造方法 (1 5) においては、

上記化合物 (d b) として、ヒドロキシ基を 1 個以上有し、エポキシ基を 1 個以上有する化合物、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を 1 個以上有し、(メタ) アクリロイル基を 1 個以上有する化合物、又は一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を 1 個以上有し、ビニル基又はエチニレン基を 1 個以上有する化合物が特に好適である。

本発明の製造方法 (16) は、(1) 上記化合物 (e b) 又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物 (f b) とを反応させるか、該化合物 (f b) とを反応させた後、上記化合物 (1)、上記化合物 (m) 及び上記化合物 (i) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、上記合成物 R を合成する工程、(2) 合成物 R と、上記化合物 (j) 又は上記化合物 (b b) とを反応させて、上記合成物 S を合成する工程及び (3) 合成物 S と、上記化合物 (c)、上記化合物 (c-1)、上記化合物 (c b)、上記合成物 C 及び上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とする合成物 Y の製造方法である。

上記工程 (1) では、上記化合物 (e b) 又はジルコアルミネート化合物と上記化合物 (f b) とを、上記化合物 (e b) 中の上記有機基 (VIII) の総数を π とした場合、上記化合物 (e b) 化合物 1 モルに対して上記化合物 (f b) を上記化合物 (f b) 中の上記有機基 (VIII)

と反応する基の数を π' とすると(NH は1個、 NH_2 は2個と数える)、 $\pi \times (0.1 \sim 0.3)$ モル($\pi' \leq 1$)、 $\pi / (\pi' - 1) \times (0.1 \sim 3)$ モル($\pi' > 1$)、好ましくは0.2～1.5モルの範囲で用いて、 $-20^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 程度の温度で0.1～1000時間反応させて、上記合成物Rを合成する。上記の反応は、有機溶媒等の媒体の存在下行っても良く、1000時間を超えて行っても何ら問題はない。上記の反応で、有機錫化合物、アミン化合物、有機金属化合物等触媒を添加しても何ら問題はない。上記各化合物は、1種に限らず2種以上併用して用いても良い。上記化合物(e b)又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物(f b)の使用割合は上記の範囲内であるが、反応条件、発生する臭気、コスト及び安定性に応じて適宜調整される。

又、上記工程(1)では、上記化合物(e b)又はジルコアルミネート化合物と上記化合物(f b)とを反応させた後、上記化合物(1)、上記化合物(m)及び上記化合物(i)から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させることもできる。上記化合物(1)、上記化合物(m)及び上記化合物(i)から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を反応させる際の条件は、上記製造方法(14)の工程(1)の場合に準ずれば良い。

上記工程(2)及び上記工程(3)は、上記製造方法(14)の工程(2)及び工程(3)と同様で良い。

製造方法（１６）においては、上記化合物（e b）として上記有機基（VIII）がアクリロキシ基を１個以上含有する基からなる化合物、上記化合物（f b）として一級アミノ基及び二級アミノ基から選ばれる基を１個以上有する化合物であるか、上記化合物（e b）として上記有機基（VIII）がエポキシ基を１個以上含有する基からなる化合物、上記化合物（f b）としてエポキシ基と反応する活性水素を有する化合物であるか、又は上記化合物（e b）として上記有機基（VIII）がメルカプト基を１個以上含有する基からなる化合物であり、上記化合物（f b）は、エポキシ基を１個以上有する化合物であるのが好適である。

本発明の製造方法（１７）は、（１）上記化合物（g b）と、上記化合物（h b）とを反応させるか、該化合物（h b）とを反応させた後、上記化合物（l）、上記化合物（m）及び上記化合物（i）から選ばれる１種若しくは２種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、上記合成物 T を合成する工程、（２）合成物 T と、上記化合物（j）又は上記化合物（b b）とを反応させて、上記合成物 U を合成する工程及び（３）合成物 U と、上記化合物（c）、上記化合物（c - 1）、上記化合物（c b）、上記合成物 C 及び上記合成物 L から選ばれる１種又は２種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とする合成物 Y の製造方法である。

上記工程（１）は、上記製造方法（１６）の工程（１）の場合に準ずれば良い。

又、上記工程（２）及び上記工程（３）は、上記製造方法（１４）の工程（２）及び工程（３）と同様で良い。

製造方法（１７）においては、上記化合物（g b）として上記有機基（IX）がエポキシ基を２個以上含有する基からなる化合物、上記化合物（h b）としてモノチオール化合物若しくはモノ二級アミン化合物であるか、上記化合物（g b）として上記有機基（IX）がアクリロキシ基を１個以上含有する基からなり、（メタ）アクリロイル基を１個以上有する化合物、上記化合物（h b）として一級アミノ基を１個有する化合物であるか、上記化合物（g b）として上記有機基（IX）がエポキシ基を１個以上含有する基からなり、（メタ）アクリロイル基を１個以上有する化合物、上記化合物（h b）としてエポキシ基と反応する活性水素を有する化合物であるか、上記化合物（g b）として上記有機基（IX）がアクリロイル基を１個以上含有する基からなり、ビニル基を１個以上有する化合物、上記化合物（h b）として一級アミノ基を１個以上有する化合物であるか、上記化合物（g b）としては上記有機基（IX）がメルカプト基を１個以上含有する基からなり、ビニル基を１個以上有する化合物であり、上記化合物（h b）は、エポキシ化合物であるのが好適である。

本発明の製造方法（１８）は、（１）上記化合物（i

b) 又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物 (j) 又は上記化合物 (bb) とを反応させて、上記合成物 V を合成する工程及び (2) 合成物 V と、上記化合物 (c)、上記化合物 (c-1)、上記化合物 (cb)、上記合成物 C 及び上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とする合成物 Y の製造方法である。

上記工程 (1) では、上記化合物 (ib) 又はジルコアルミネート化合物と上記化合物 (j) 又は上記化合物 (bb) とを、上記化合物 (j) 又は上記化合物 (bb) 1 モルに対して化合物 (ib) 又はジルコアルミネート化合物を上記化合物 (j) 又は上記化合物 (bb) 中のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基の数を ρ とした時に、 $(\rho - 1) \times (0.1 \sim 1.0)$ モルとなるよう、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で $0.1 \sim 1000$ 時間反応させて、上記合成物 V を合成する。上記の反応は、有機溶媒等の媒体の存在下行っても良く、 1000 時間を超えて行っても何ら問題はない。上記の反応で、有機錫化合物、アミン化合物、有機金属化合物等触媒を添加しても何ら問題はない。上記各化合物は、1 種に限らず 2 種以上併用して用いても良い。上記化合物 (ib) 又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物 (j) 又は上記化合物 (bb) の使用割合は反応条件、発生する臭気、コスト及び安定性に応じて適宜調整される。

上記工程（２）の条件は、上記製造方法（１４）の工程（３）と同じで良い。

本発明の製造方法（１９）は、（１）上記化合物（*j* *b*）と、上記化合物（*j*）又は上記化合物（*b b*）とを反応させて、上記合成物 *W* を合成する工程及び（２）合成物 *W* と、上記化合物（*c*）、上記化合物（*c* − １）、上記化合物（*c b*）、上記合成物 *C* 及び上記合成物 *L* から選ばれる１種又は２種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とする合成物 *Y* の製造方法である。

製造方法（１９）の反応条件は、上記製造方法（１８）と同様で良い。又、この際用いられる上記化合物（*j b*）としては、ヒドロキシ基を１個有し、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を１個以上有する化合物、又は一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基及びカルボキシ基から選ばれる基を１個有し、ビニル基若しくはエチニレン基を１個以上有する化合物が特に好適である。

上記製造方法（１４）～（１９）においては、その工程で得られる上記合成物 *O*、上記合成物 *Q*、上記合成物 *S*、上記合成物 *U*、上記合成物 *V* 及び上記合成物 *W*（これらをグループ １ という）から選ばれる１種又は２種以上の合成物と、上記化合物（*c*）、上記化合物（*c* − １）、上記化合物（*c b*）、上記合成物 *C* 及び上記合成物 *L* から選ばれる１種又は２種以上の化合物若しくは合成物

(これらをグループ 2 という) とを反応させて合成物 Y を製造する際に、グループ 1 をグループ 2 のヒドロキシ基、メルカプト基又は二級アミノ基に対して 0.1 ~ 5 当量の範囲で反応させるのが好適である。

本発明の製造方法 (20) は、上記合成物 O、上記合成物 Q、上記合成物 S、上記合成物 U、上記合成物 V 及び上記合成物 W の群から選ばれる複数の合成物 (これらをグループ 3 という) と、上記グループ 2 とを、グループ 3 がグループ 2 のヒドロキシ基、メルカプト基又は二級アミノ基に対して 0.1 ~ 5 当量の範囲で反応させることを特徴とする合成物 Y の製造方法である。

この場合の反応条件は、上記の範囲内で上記製造方法 (14) の工程 (3) の反応条件に準ずれば良い。又、上記グループ 3 を、上記合成物 O、上記合成物 S 及び上記合成物 V から選ばれる 1 種又は 2 種以上の合成物 (これらをグループ 4 という) と上記合成物 Q、上記合成物 U 及び上記合成物 W から選ばれる 1 種又は 2 種以上の合成物 (これらをグループ 5 という) の 2 グループに分け、それら 2 グループを併用して、上記グループ 2 と反応させることも可能である。

本発明の製造方法 (21) は、上記製造方法 (15) で得られる合成物 Y、上記製造方法 (17) で得られる合成物 Y、又は製造方法 (19) で上記化合物 (jb) としてヒドロキシ基を 1 個有し、エポキシ基、(メタ) アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を 1 個

以上有する化合物が用いられる場合、そこで得られる合成物 Y と、エポキシ基、アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基と反応し得る有機基 (XIV) を有する珪素化合物、該有機基 (XIV) を有するチタン化合物又はジルコアルミネート化合物とを反応させる工程を有することを特徴とするポリウレタン系樹脂の製造方法である。

上記合成物 Y と、エポキシ基若しくはアクリロイル基と反応し得る有機基 (XIV) を有する珪素化合物、該有機基 (XIV) を有するチタン化合物又はジルコアルミネート化合物との反応条件は、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ において、 $0.1 \sim 1000$ 時間行われる。上記の反応は、有機溶媒等の媒体の存在下行っても良く、 1000 時間を超えて行っても何ら問題はない。

本発明の製造方法 (22) は、上記製造方法 (15) で得られる合成物 Y、上記製造方法 (17) で得られる合成物 Y、又は上記製造方法 (19) で上記化合物 (j b) としてヒドロキシ基を 1 個有し、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を 1 個以上有する化合物が用いられる場合、そこで得られる合成物 Y と、エポキシ基若しくはアクリロイル基と反応し得る有機基を有し、上記有機基 (X) を 1 個以上有する化合物とを反応させる工程を有することを特徴とするポリウレタン系樹脂の製造方法である。

上記合成物 Y と、エポキシ基若しくはアクリロイル基と反応し得る有機基を有し、上記有機基 (X) を 1 個以上

有する化合物との反応条件は、上記製造方法（２１）の場合と同様で良い。

上記合成物 Y を調製する際に用いられる各化合物について、以下詳細に説明する。

上記化合物（a b）としては、上記化合物（a）中の上記化合物（a-1）、上記化合物（a-2）及び上記化合物（a-5）の中から選ばれる。上記化合物の他、チタン化合物及びジルコアルミネートも使用可能であり、それらは前記上記化合物（a）の説明の箇所に記載のものと同じで良い。

上記化合物（c b）としては、上記化合物（e）中のポリアミン化合物（テキサコケミカル社製）が挙げられる。

上記化合物（e b）としては、上記化合物（a-3）等の上記有機基（VIII）がアクリロイル基を有する化合物、上記化合物（a-4）等の上記有機基（VIII）がエポキシ基を有する化合物、上記化合物（a-5）等の上記有機基（VIII）がメルカプト基を有する化合物を挙げることが出来る。

上記化合物（f b）としては、上記化合物（e b）の上記有機基（VIII）がアクリロイル基の場合は一級及び二級アミノ基を１個以上持つ化合物が挙げられ、上記化合物（n）及び上記化合物（o）で示した化合物の他、一級及び二級アミノ基を持つ化合物も含む。又、上記化合物（p）、上記化合物（q）、上記化合物（a-1）、

上記化合物（a-2）、上記化合物（a-4）及び上記化合物（a-5）から選ばれる1種又は2種以上の化合物も使用することができる。

上記化合物（gb）としては、上記化合物（v）、上記化合物（t）の他、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のエポキシ基を1個有し、（メタ）アクリロイル基を1個有する化合物、アクリル酸ビニル、アリルメルカプタン等が挙げられる。これら化合物は、1種又は2種以上の化合物を使用することができる。

上記化合物（hb）としては、上記化合物（h）、上記化合物（k）、上記化合物（n）、上記化合物（o）、上記化合物（p）、上記化合物（q）、上記化合物（v）、上記化合物（x）、上記化合物（a-1）、上記化合物（a-2）、上記化合物（a-4）及び上記化合物（a-5）から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができる。

上記化合物（ib）としては、上記化合物（s）、上記化合物（a-1）、上記化合物（a-2）及び上記化合物（a-5）から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができる。

上記化合物（jb）としては、エポキシ基を有するものとして、グリシドール等のヒドロキシ基を含有する化合物、グリシド酸等のカルボキシ基を含有する化合物が、（メタ）アクリロイル基を有するものとして、2-ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ

プロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基を含有する化合物、（メタ）アクリルアミド等の第二級アミノ基を含有する化合物、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシ基を含有する化合物が、ビニルを有するものとして、ビニル *n* - ヘキシルカルビノール、ビニルメチルカルビノール、アリルアルコール、アリルフェノール、1 - ブテン - 3 - オール、4 - アリルカテコール、 α - フェニルアリルアルコール、アリルカルビノール等のヒドロキシ基を含有する化合物、ビニルアニリン、アリルアニリン等の第二級アミノ基を含有する化合物、アリルアミン、シンナミルアミン等の第一級アミノ基を含有する化合物、3 - アリロキシプロピオン酸、アリル酢酸、4 - ビニルベンゾイル酸等のカルボキシ基を含有する化合物、アリルメルカプタン等のメルカプト基を含有する化合物が、エチニレン基を有するものとして、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール、エチニルエストラジオール、オイゲノール、プロパギルアルコール、1 - ブチン - 3 - オール、2 - ブチン - 1 - オール等のヒドロキシ基を含有する化合物、3 - エチニルアニリン、4 - エチニルアニリン等の第二級アミノ基を含有する化合物、プロパギルアミン等の第一級アミノ基を含有する化合物、2 - ブチン酸等のカルボキシ基を含有する化合物が、挙げられる。

更に、本発明の組成物（1）は、上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる1種若し

くは2種以上のウレタン系樹脂及び該樹脂の硬化触媒を含有することからなる。

硬化触媒としては、該樹脂の末端反応性基が、加水分解性珪素、チタン又はジルコアルミネートの場合は有機錫、金属錯体、アミン等の塩基及び有機燐酸化合物及び水（空気中の湿気）が、（メタ）アクリロイル基の場合は重合開始剤及び重合促進剤が、ビニル基（アリル基を含む）及びエチニレン基の場合は白金族（Ⅷ族遷移金属）触媒及びヒドロシランが、エポキシ基の場合はアミン等の硬化剤が使用できる。

具体的には、有機錫としては、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジバーサテート等が挙げられる。

金属錯体としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等のカルボン酸金属塩、アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体等が挙げられる。

塩基としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベン

ザルコニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類、三共エアプロダクツ社製のD A B C O（登録商標）シリーズ、D A B U C O B Lシリーズ等の複数の窒素を含む直鎖或いは環状の第三級アミン及び第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

有機リン酸化合物としては、モノメチルリン酸、ジ-n-ブチルリン酸、リン酸トリフェニル等が挙げられる。

重合開始剤としては、ジクミルパーオキシサイド、クメンハイドロパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、メチルエチルケトンパーオキシサイド、アセチルパーオキシサイド、t-ブチルハイドロパーオキシサイド、シクロヘキサノンパーオキシサイド等が挙げられるが、ラジカル開始剤であればこれに限定されない。

重合促進剤としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、N, N-ジメチルパラトルイジン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のアミン類、チオ尿素、エチレンチオ尿素、アセチルチオ尿素、メチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素等のチオ尿素類、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト等の金属石けん類、銅、コバルト、マンガ、バナジウム等の金属有機酸塩、無機塩酸、アセチルアセトン塩類、アスコルビン酸、その他公知の還元剤が挙げられる。

白金族（Ⅷ族遷移金属）触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸六水和物、 $[(\text{オレフィン})\text{PtCl}_2]$

2 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 L_2Ni （オレフィン）、 L_2NiCl_2 、 L_4Pd 、 L_2PdCl_2 、 L_4Pt （但し、 L はトリフェニルホスフィン又はトリアルキルホスフィンを示す。）等が挙げられる。

ヒドロシランとしては、分子内に $\text{Si}-\text{H}$ 結合を少なくとも2個以上持った分子量100～100000のポリマーであり、テトラメチルジシロキサン、チッソ社製、商品名：H7322、O9814、PS537、PS542、PS543、PS545等の末端水素のポリメチルシロキサン、同社製PS118、PS119、PS120、PS122等ポリメチルハイドロシロキサン、同社製、商品名：PS123.5、PS122.5、PS123、PS124.5等のポリメチルハイドロージメチルシロキサンコポリマー、PS124等のポリメチルハイドロージメチルシアノプロピルシロキサンコポリマー、PS125等のポリメチルハイドロージメチルオクチルシロキサンコポリマー、PS128等のポリエチルハイドロシロキサン、PS129等のポリメチルハイドロシロキサンージフェニルシロキサンージメチルシロキサントーポリマー等が挙げられる。

該樹脂と上記硬化触媒の配合割合は、通常該樹脂100重量部当り該硬化触媒が0.01～1000重量部である。

更に、本発明の組成物（2）は、上記各製造方法のい

いずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂、変成シリコーン樹脂、該ウレタン系樹脂の硬化触媒及び変成シリコーン樹脂の硬化触媒を含有することからなる。変成シリコーン樹脂としては、特公昭56-5249号公報、同57-26292号公報、同59-25809号公報、同61-25739号公報、同61-18569号公報、同61-18570号公報、同61-29371号公報、同61-36008号公報、同63-37820号公報、同63-61335号公報、同63-62524号公報、特開平5-9260号公報、同6-172630号公報、同7-300555号公報等に記載された方法により製造されたものであり、その具体的な商品名としては、例えば鐘淵化学工業社製、商品名：S203、S303、S810、SAT200、MA430、MA440等が挙げられる。ウレタン系樹脂、変成シリコーン樹脂及び該硬化触媒の配合割合は、通常該ウレタン系樹脂100重量部当り、変成シリコーン樹脂が0.01～1000重量部、該硬化触媒が0.01～1000重量部である。

更に、本発明の組成物(3)は、上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂又は該ウレタン系樹脂及び変成シリコーン樹脂の存在下、(メタ)アクリロイル基含有モノマーを重合させて得られる反応生成物又は

(メタ) アクリルシラン化合物若しくはメルカプト基を有する化合物を存在させて該(メタ) アクリロイル基含有モノマーを重合させて得られる反応生成物並びに該ウレタン系樹脂の硬化触媒を含有することからなる。

(メタ) アクリロイル基含有モノマーとしては、上記化合物(i)、上記化合物(q)、上記化合物(t)、上記化合物(v)等の中から選択される。該樹脂の存在下、(メタ) アクリロイル基含有モノマーを重合させて該反応生成物を生成する方法は、上記硬化触媒の重合開始剤の中から選択され触媒を用いて該モノマーを重合する。重合条件は該触媒を用いて該モノマーを重合する公知の方法に従えば良い。

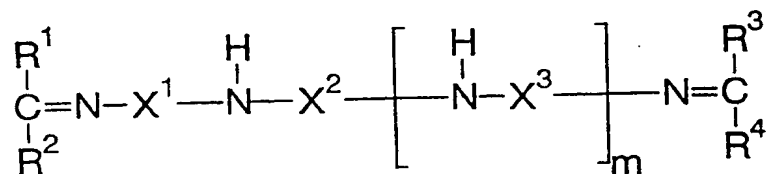
又、該モノマーを重合する際に、(メタ) アクリルシラン化合物又はメルカプト基を有する化合物を存在させることもできる。(メタ) アクリルシラン化合物としては、上記化合物(a-3)の中から選択され、メルカプト基を有する化合物としては、上記化合物(a-5)、上記化合物(e)、上記化合物(h)等の中から選択される。該反応生成物と該硬化触媒の配合割合は、通常該反応生成物100重量部当り該硬化触媒が0.01～1000重量部である。

更に、本発明の組成物(4)は、(1)上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれ、該加水分解性基及び珪素原子、チタン原子又はジルコニウム原子とアルミニウム原子を有する樹脂から選ばれる1

種若しくは2種以上のウレタン系樹脂、(2)エポキシ樹脂、(3)ケチミン化合物並びに(4)上記樹脂(1)の硬化触媒を含有することからなる。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、アミンをグリシジル化したエポキシ樹脂、複素環を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂等が挙げられ、それらは1種又は2種以上選択して用いることができる。

ケチミン化合物としては、下記構造式で表される化合物及び該化合物の誘導体例えば、該化合物のイミノ基にエポキシ基を有する化合物を反応させたものが使用できる。



上記式において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々水素、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基及び炭素数1～6のアルキル基を有するフェニル基から選択される同一又は異なる基であり、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、各々炭素数2～6の同一又は異なるアルキレン基であり、 m は0又は1である。

上記構造式で表されるケチミン化合物としては、2，

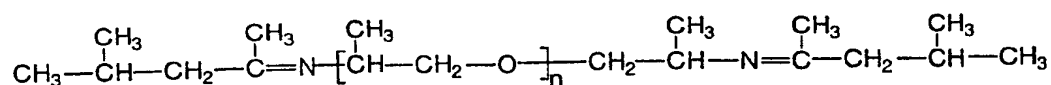
5, 8-トリアザ-1, 8-ノナジエン、2, 10-ジメチル-3, 6, 9-トリアザ-2, 9-ウンデカジエン、2, 10-ジフェニル-3, 5, 9-トリアザ-2, 9-ウンデカジエン、3, 11-ジメチル-4, 7, 10-トリアザ-3, 10-トリデカジエン、3, 11-ジエチル-4, 7, 10-トリアザ-3, 10-トリデカジエン、2, 4, 12, 14-テトラメチル-5, 8, 11-トリアザ-4, 11-ペンタデカジエン、2, 4, 20, 22-テトラメチル-5, 12, 19-トリアザ-4, 19-トリエイコサジエン、2, 4, 15, 17-テトラメチル-5, 8, 11, 14-テトラアザ-4, 14-オクタデカジエン等が例示される。

上記構造式で表される化合物のイミノ基に反応させるエポキシ基を有する化合物としては、スチレンオキサイド、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、p-ter-ブチルフェニルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、m,p-クレジルグリシジルエーテル、p-クレジルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサンジオキサイド、バーサチック酸グリシジルエステル、カルダノール変成グリシジルエーテル、ダイマー酸グリシジルエステル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシノグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル

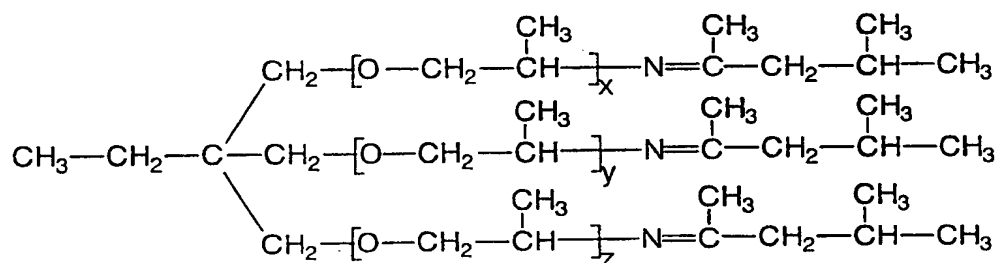
等が挙げられる。特に、スチレンオキサイドを用いた誘導体が好ましい。ケチミン誘導体は、上記構造式で表される化合物の２個のイミノ基の一方のみがエポキシ基を有する化合物と反応したもののでも良い。

ケチミン化合物としては、下記一般式（１）及び一般式（２）で表される化合物も使用可能である。なお、一般式（１）において、 n は１～６の数を示す。又、一般式（２）においては、 $x + y + z$ が約５．３である。

一般式（１）



一般式（２）



上記樹脂（１）の硬化触媒としては、上記組成物（１）における硬化触媒の中から選ばれる。

上記（１）樹脂、（２）エポキシ樹脂、（３）ケチミン化合物及び（４）上記樹脂（１）の硬化触媒の配合割合は、通常（１）樹脂１００重量部当り、エポキシ樹脂が０．１～２００重量部、ケチミン化合物が０．１～５０重量部、該硬化触媒が０．１～１０００重量部である。

更に、本発明の組成物（５）は、（１）変成シリコー

ン樹脂及び／又は上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂、（２）エポキシ樹脂及び上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれ、エポキシ基を有する樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂、（３）ケチミン化合物並びに（４）上記変成シリコーン樹脂（１）の硬化触媒及び／又は該ウレタン系樹脂の硬化触媒を含有することからなる。

変成シリコーン樹脂、エポキシ樹脂及びケチミン化合物は、それぞれ上記例示されたものの中から選択される。上記変成シリコーン樹脂の硬化触媒としては、上記組成物（１）において用いられる上記樹脂の末端反応性基が、加水分解性珪素、チタン又はジルコアルミネートの場合に使用され得る硬化触媒の中から選ばれる。

上記（１）の変成シリコーン樹脂及び／又はウレタン系樹脂、上記（２）のエポキシ樹脂及びウレタン系樹脂、上記（３）のケチミン化合物及び上記（４）の変成シリコーン樹脂の硬化触媒の配合割合は、通常（１）の変成シリコーン樹脂及び／又はウレタン系樹脂１００重量部当り、上記（２）のエポキシ樹脂及びウレタン系樹脂が０．１～１０００重量部、上記（３）のケチミン化合物が０．１～１０００重量部、上記（４）の該硬化触媒が０．１～１０００重量部である。上記（１）で変成シリコーン樹脂及びウレタン系樹脂が併用される場合、変成シリコーン樹脂とウレタン系樹脂との配合割合は、

通常ウレタン系樹脂 100 重量部当り、変成シリコーン樹脂が 0.1 ~ 1000 重量部である。又、上記 (2) でエポキシ樹脂及びウレタン系樹脂の配合割合は、エポキシ樹脂 100 重量部に対してウレタン系樹脂が 0.1 ~ 1000 重量部である。

更に、本発明の組成物 (6) は、(1) 上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれ、該加水分解性基及び珪素原子、チタン原子又はジルコニウム原子とアルミニウム原子を有する樹脂から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上のウレタン系樹脂及びエポキシ樹脂の硬化触媒を含有する A 液並びに (2) エポキシ樹脂及び上記 (1) ウレタン系樹脂の硬化触媒を含有する B 液とからなる。

エポキシ樹脂の硬化触媒としては、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジアミン、m-キシリレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、イソホロンジアミン、ポリアミドアミン、ポリフェノール類、酸無水物類、三級アミン類、アルコール類、イミダゾール類、アセチルアセトナト金属塩、ホスフィン類等が挙げられ、1 種又は 2 種以上選択して用いることができる。

エポキシ樹脂は、上記例示されたものの中から選択される。上記 (1) ウレタン系樹脂の硬化触媒としては、

上記組成物（１）における硬化触媒の中から選ばれる。

A液の（１）ウレタン系樹脂とエポキシ樹脂の硬化触媒の配合割合は、通常（１）ウレタン系樹脂１００重量部当り、該硬化触媒が０．１～２００重量部である。B液のエポキシ樹脂及び上記（１）ウレタン系樹脂の硬化触媒の配合割合は、通常エポキシ樹脂１００重量部当り、該硬化触媒が０．１～１０００重量部である。更に、A液とB液の配合割合は、通常A液１００重量部当り、B液が０．１～１０００重量部である。

更に、本発明の組成物（７）は、（１）変成シリコーン樹脂及び／又は上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂及びエポキシ樹脂の硬化触媒を含有するA液並びに（２）上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれ、エポキシ基を有するウレタン樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂及び上記（１）変成シリコーン樹脂の硬化触媒を含有するB液とからなる。

変成シリコーン樹脂及び変成シリコーン樹脂の硬化触媒は、それぞれ上記例示されたものの中から選択される。

A液の各樹脂とエポキシ樹脂の硬化触媒の配合割合は、通常各樹脂１００重量部当り、該硬化触媒が０．１～１０００重量部である。A液で変成シリコーン樹脂及びウレタン系樹脂が併用される場合、変成シリコーン樹脂と

ウレタン系樹脂との配合割合は、通常ウレタン系樹脂 100 重量部当り、変成シリコーン樹脂が 0.1 ~ 100 重量部である。又、B 液の各樹脂及び変成シリコーン樹脂の硬化触媒の配合割合は、通常各樹脂 100 重量部当り、変成シリコーン樹脂の硬化触媒が 0.1 ~ 100 重量部である。更に、A 液と B 液の配合割合は、通常 A 液 100 重量部当り、B 液が 0.1 ~ 1000 重量部である。

更に、本発明の組成物（8）は、（1）上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上のウレタン系樹脂、（メタ）アクリロイル基含有モノマー及び該モノマーの重合開始剤若しくは重合促進剤（下記（2）が重合促進剤の場合は、重合開始剤）を含有する A 液並びに（2）（メタ）アクリロイル基含有モノマー、該モノマーの重合促進剤若しくは重合開始剤（上記（1）が重合開始剤の場合は、重合促進剤）及び上記（1）のウレタン系樹脂の硬化触媒を含有する B 液とからなる。

（メタ）アクリロイル基含有モノマーとしては、上記組成物（3）で用いられるものの中から選択される。該モノマーの重合開始剤としては、上記組成物（1）の硬化触媒の重合開始剤の中から選択される。該モノマーの重合促進剤としては、上記組成物（1）の硬化触媒の重合促進剤の中から選択される。ウレタン系樹脂の硬化触媒としては、上記組成物（1）の硬化触媒の中から選択

される。

A 液のウレタン系樹脂、(メタ)アクリロイル基含有モノマー及び該モノマーの重合開始剤若しくは重合促進剤の配合割合は、通常ウレタン系樹脂 100 重量部当り、(メタ)アクリロイル基含有モノマーが 0.1 ~ 1000 重量部、該モノマーの重合開始剤若しくは重合促進剤が 0.01 ~ 50 重量部である。B 液の(メタ)アクリロイル基含有モノマー、該モノマーの重合促進剤若しくは重合開始剤及び該ウレタン系樹脂の硬化触媒の配合割合は、通常(メタ)アクリロイル基含有モノマー 100 重量部当り、該モノマーの重合促進剤若しくは重合開始剤が 0.01 ~ 50 重量部、該ウレタン系樹脂の硬化触媒が 0.01 ~ 1000 重量部である。又、A 液と B 液の配合割合は、通常 A 液 100 重量部当り、B 液が 0.1 ~ 1000 重量部である。

この組成物(8)において、更に、上記 A 液は変成シリコーン樹脂を、B 液は A 液中の該ウレタン系樹脂、変成シリコーン樹脂及び／又は変成シリコーン樹脂の硬化触媒をそれぞれ必要に応じて配合することができる。

更に、本発明の組成物(9)は、(1)変成シリコーン樹脂、(メタ)アクリロイル基含有モノマー、下記(2)のウレタン系樹脂の硬化触媒及び該モノマーの重合開始剤若しくは重合促進剤(下記(2)が重合促進剤の場合は重合開始剤、重合開始剤の場合は重合促進剤)を含有する A 液並びに(2)上記各製造方法のいずれか

で得られるウレタン系樹脂から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上のウレタン系樹脂、(メタ)アクリロイル基含有モノマー、該モノマーの重合促進剤若しくは重合開始剤(上記(1)が重合開始剤の場合は重合促進剤、重合促進剤の場合は重合開始剤)及び該変成シリコーン樹脂の硬化触媒を含有する B 液とからなる。

A 液及び B 液中の(メタ)アクリロイル基含有モノマー及び該モノマーの重合開始剤若しくは重合促進剤は、上記組成物(8)の場合と同様で良い。変成シリコーン樹脂及びその硬化触媒は上記の中からそれぞれ選択される。

A 液の変成シリコーン樹脂、(メタ)アクリロイル基含有モノマー及び該モノマーの重合開始剤若しくは重合促進剤の配合割合は、通常変成シリコーン樹脂 100 重量部当り、該モノマーが 0.1 ~ 1000 重量部、該モノマーの重合促進剤若しくは重合開始剤が 0.01 ~ 50 重量部である。B 液の該ウレタン系樹脂、(メタ)アクリロイル基含有モノマー、該モノマーの重合促進剤若しくは重合開始剤及び変成シリコーン樹脂の硬化触媒の配合割合は、通常該モノマー 100 重量部当り、該ウレタン系樹脂が 10 ~ 1000 重量部、該モノマーの重合促進剤若しくは重合開始剤が 0.01 ~ 50 重量部、変成シリコーン樹脂の硬化触媒が 0.1 ~ 1000 重量部である。又、A 液と B 液の配合割合は、通常 A 液 100 重量部当り、B 液が 0.1 ~ 1000 重量部である。

この組成物（９）において、更に、上記Ａ液は上記各製造方法のいずれかで得られるウレタン系樹脂から選ばれる１種若しくは２種以上のウレタン系樹脂を、Ｂ液は変成シリコーン樹脂及び／又は該ウレタン系樹脂の硬化触媒をそれぞれ必要に応じて配合することができる。

本発明の上記各製造方法で得られた合成物Ｘ及び／又は合成物Ｙは、更に、合成物Ｘ及び／又は合成物Ｙの硬化速度の制御及び接着力を向上する目的で、その基中に１個の一級又は二級アミノ基、２個以上の一級又は二級アミノ基、又は１個以上の一級及び二級アミノ基並びに１個のエポキシ基、メルカプト基又はアクリロキシ基を有し、１個以上のアルコキシ基を有する珪素化合物、珪素化合物若しくはジルコアルミネート或いはメチルシリケート、エチルシリケート及びそのオリゴマー（以下、これらを化合物（ｚａ）という。）を合成物Ｘ及び／又は合成物Ｙ１００重量部に対し０．１～１０．０重量部の範囲で加えても良い。化合物（ｚａ）の使用方法としては、合成物Ａ、合成物Ｄ、合成物Ｅ等と化合物（ｚａ）を混合させた後、合成物Ｂを反応させる方法、合成物Ａ、合成物Ｄ、合成物Ｅ等と合成物Ｂと化合物（ｚａ）を同時に反応させる方法が挙げられる。

更に、合成物Ｘ及び／又は合成物Ｙは埃等の汚染物の付着性を改善する目的で、空気酸化硬化型不飽和基含有化合物、例えば、１，２－ポリブタジエン、１，４－ポリブタジエン、 $C_5 \sim C_8$ ジエンの重合体や共重合

体；桐油、あまに油等の乾性油や該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂；該乾性油により変性されたアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコーン樹脂；該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物等）等を添加しても良い。これら化合物は1種でも良く、2種以上用いても良い。これら化合物は合成物X及び／又は合成物Y 100重量部に対し0.05～15重量部、好ましくは1～10重量部の範囲で用いられる。0.05重量部未満では埃等の汚染物の付着性の改善が十分でなく、15重量部を超えると合成物X及び／又は合成物Yの硬化物の引張り特性等が損なわれる。

本発明の上記各製造方法で得られた合成物X、合成物Y及び上記各樹脂組成物は、更に、充填材、可塑剤、各種添加剤、溶剤、脱水剤等を必要に応じて添加することができる。

上記充填材としては、フュームドシリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、タルク、各種バルーン等が挙げられる。

上記可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族カルボン酸エステル等を用いることができる。

上記添加剤としては、老化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、各種タッキファイアー、チタネートカップリング剤、

アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。

上記溶剤としては、合成物 X、合成物 Y 及び上記各樹脂組成物と相溶性がよく水分含有率が 500 ppm 以下であればいずれを用いても良い。

上記脱水剤としては、生石灰、オルト珪酸エステル、無水硫酸ナトリウム、ゼオライト、メチルシリケート、エチルシリケート、各種アルキルアルコキシシラン、各種ビニルアルコキシシラン等が挙げられる。

(実施例)

以下、本発明を、実施例により具体的に説明する。なお、実施例及び比較例におけるパーセント(%)及び部は重量基準である。

化合物 (a)

K B E 9 0 3 (γ-アミノプロピルトリエトキシシラン)

K B M 9 0 3 (γ-アミノプロピルトリメトキシシラン)

K B M 9 0 2 (γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン)

K B M 5 1 0 3 (γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン)

K B M 4 0 3 (γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)

K B M 8 0 3 (γ-トリメトキシシリルプロピルメルカプタン)

K B M 8 0 2 (γ - ジメトキシシリルプロピルメチル
メルカプタン)

K B M 6 0 2 (N - β (アミノエチル) γ - アミノプロ
ピルメチルジメトキシシラン

K B M 5 0 3 (γ - メタクリロキシプロピルトリメト
キシシラン)

X - 1 2 - 8 9 6 (N - ϵ (アミノキシリル) γ - ア
ミノプロピルトリメトキシシラン) (以上、信越化学工
業社製)

化合物 (b)

2 E H A (2 - エチルヘキシルアクリレート)

B A (n - ブチルアクリレート) (以上、東亜合成社
製)

L A (ラウリルアクリレート) (共栄社化学社製)

P M I (フェニルマレイミド) (日本触媒社製)

2 H G E (2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル)

P T B F G A (p - tert - ブチルフェニルグリシジルエ
ーテル) (以上、エイ・シー・アイ・ジャパン・リミッ
テッド社製)

ポリオール (化合物 (c))

プレミノール 4 0 1 0 , 3 0 1 0 (平均分子量 1 0 0
0 0 のポリエーテルポリオール) (旭硝子社製)

P - 1 0 0 0 (平均分子量 1 0 0 0 のポリエーテルポ
リオール)

P - 3 0 0 0 (平均分子量 3 0 0 0 のポリエーテルポ

リオール) (以上、旭電化工業社製)

HPVM2203 (エチレン-ブチレン骨格のポリオール) (シェルジャパン社製)

ダイナコール7360 (ポリエステルポリオール)

ダイナコール7361 (ポリエステルポリオール)
(以上、ヒュルス社製)

ポリイソシアネート化合物 (化合物 (d))

スミジュール44S (4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート) (住友バイエルウレタン社製)

タケネート 500 (1, 4-キシリレンジイソシアネート)

タケネート 600 (1, 3-ビスイソシアネートメチルシクロヘキサン) (以上、武田薬品工業社製)

デスモジュール I (3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート)

スミジュールT-80 (2, 4-; 2, 6-トルエンジイソシアネート) (以上、住友バイエルウレタン社製)

チタン化合物 (化合物 (s))

プレニアクト KR 41B (チタンカップリング剤)

プレニアクト KR 338X (チタンカップリング剤) (以上、味の素社製)

エポキシ樹脂

エピコート 828 (油化シェルエポキシ社製)

エポキシ樹脂硬化剤

アンカミンK54 (エアープロダクツ社製)

脱水剤

K B E 1 0 0 3 (ビニルトリエトキシシラン) (信越化学工業社製)

ケチミン化合物

2, 4, 12, 14-テトラメチル-5, 8, 11-トリアザー-4, 11-ペンタデカジエン1モルとスチレンオキサイド1モルとを150℃で2時間反応させたものを用いた。

錫触媒

スタンBL、No. 918 (三共有機合成社製)

その他

全て市販の試薬を用いた。

化合物 (1)

化合物 (j) であるTDI又はフェニルジイソチオシアネートを反応容器に投入し、窒素雰囲気下、室温で化合物 (k) であるエチレングリコールモノn-ブチルエーテル又はt-ブタノールを化合物 (j) との割合が下記の通りになるように滴下しながら1時間混合攪拌後、80℃で2時間反応させて化合物 (1) (1-1、1-2) を得た。

(1-1) TDI : エチレングリコールモノn-ブチルエーテル = 174 : 118

(1-2) フェニルジイソチオシアネート : t-ブタノール = 192 : 74

合成物 Σ

上記に示す化合物 (a) 及び化合物 (b) を、下記に示す割合で用い、室温で混合後 60℃ で 5 日間保持し、合成物 Σ (($\Sigma - 1$) ~ ($\Sigma - 32$)) を合成した。なお、実施例において合成物 Σ は、上記合成物 A、D、E、F、I、N、P、R 及び T の総称を意味する。

($\Sigma - 1$) 2 E H A : K B E 9 0 3 = 1 8 4 : 2 2 2

(g : g, 以下同じ。)

($\Sigma - 2$) 2 E H A : K B M 9 0 3 = 1 8 4 : 1 8 8

($\Sigma - 3$) B A : K B M 9 0 3 = 1 2 8 : 1 8 7

($\Sigma - 4$) L A : K B M 9 0 3 = 2 4 0 : 1 8 5

($\Sigma - 5$) T H F A : K B M 9 0 3 = 1 5 6 : 1 8 6

($\Sigma - 6$) n - プロピルアミン : K B M 5 1 0 3 = 5
5 : 2 2 2

($\Sigma - 7$) P M I : B A : K B M 9 0 3 = 1 7 . 3 :
5 1 . 3 : 9 5

($\Sigma - 8$) 2 - ピロリドン : K B M 4 0 3 = 8 5 . 1 :
2 6 0

($\Sigma - 9$) ピロリジン : : K B M 4 0 3 = 7 1 : 2 6
0

($\Sigma - 10$) 2 H G E : K B M 8 0 3 = 1 8 6 : 1 7
7

($\Sigma - 11$) P T B F G E : K B M 8 0 3 = 2 0 6 :
1 7 7

($\Sigma - 12$) フェニルグリシジルエーテル : K B M 8
0 3 = 1 5 0 : 1 7 7

- ($\Sigma - 13$) 2 E H A : K B M 8 0 3 = 1 1 6 : 1 8
- 7
- ($\Sigma - 14$) メチルアクリレート : K B M 9 0 3 = 8
- 6 : 2 6 9
- ($\Sigma - 15$) メチルアクリレート : K B M 9 0 3 = 8
- 6 : 1 8 8
- ($\Sigma - 16$) メチルアクリレート : K B M 9 0 3 = 8
- 6 : 2 0 6
- ($\Sigma - 17$) メチルアクリレート : K B M 9 0 3 = 8
- 6 : 1 8 3
- ($\Sigma - 18$) 2 E H A : K B M 6 0 2 = 1 8 4 : 2 0
- 6
- ($\Sigma - 19$) 2 E H A : K B M 6 0 2 = 3 6 9 : 2 0
- 6
- ($\Sigma - 20$) K B M 4 0 3 : フェネチルアミン = 2 3
- 6 : 1 2 1
- ($\Sigma - 21$) K B E 9 0 3 : フェニルグリシジルエーテル = 1 5 0 : 2 2 1
- ($\Sigma - 22$) K B M 9 0 3 : フェニルマレイミド = 1
- 7 9 : 1 7 3
- ($\Sigma - 23$) エピコート 8 2 8 : K B M 8 0 2 = 3 8
- 0 : 3 6 0
- ($\Sigma - 24$) ($\Sigma - 23$) : イソシアン酸 P - トルエンスルホニル = 7 4 0 : 1 9 7
- ($\Sigma - 25$) K B M 6 0 2 : K B M 5 1 0 2 = 2 0 6 :

4 0 0

(Σ - 2 6) K B M 4 0 3 : K B M 8 0 3 = 2 3 6 :

1 9 6

(Σ - 2 7) K M B 6 0 2 : 2 E H A = 2 0 6 : 1 8

4

(Σ - 2 8) K B M 4 0 3 : (Σ - 2 7) = 2 3 6 :

3 9 4

(Σ - 2 9) K B M 5 7 3 : 2 H G E = 2 5 5 : 2 7

0 (5 0 °C で 1 週 間 保 持)

(Σ - 3 0) K B M 5 7 3 : K B M 4 0 2 = 2 5 5 :

2 5 0 (同 上)

(Σ - 3 1) K B M 6 0 2 (2 0 6 g) とマレイン酸
ジエチル (1 7 3 g) を 5 0 °C で 5 時 間 反 応 さ せ た 後、
2 E H A (1 8 4 g) を 5 0 °C で 5 日 放 置 し た。

(Σ - 3 2) K B M 6 0 2 (2 0 6 g) とマレイン酸
ジエチル (1 7 3 g) を 5 0 °C で 5 時 間 反 応 さ せ た 後、
(Σ - 2 7) (2 9 0 g) を 加 え た。

(実 施 例 1 ~ 1 7 , 2 0 , 2 1) (比 較 例 6 ~ 8)

反 応 容 器 に 表 1 ~ 表 4 及 び 表 6 に 示 す ポ リ オ ー ル 並 び
に ポ リ イ ソ シ ア ネ ー ト 化 合 物 (d) で あ る ス ミ ジ ュ ー ル
4 4 S を 各 表 に 示 す 割 合 (重 量 比 。 以 下 各 表 に お い て 同
じ) で 投 入 し、窒 素 雰 囲 気 下、攪 拌 し な が ら 9 0 °C で 3
時 間 反 応 さ せ て、合 成 物 B を 得 る。実 施 例 で 得 ら れ た 合
成 物 B の イ ソ シ ア ネ ー ト 基 (N C O) 含 有 量 は い ず れ も
3 % 以 下 で あ る。続 い て 合 成 物 B を 5 0 °C に 冷 却 し、表

1～表4及び表6に示す合成物Σを、各表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、90℃に昇温し、1時間反応させて合成物を調製する。

得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度を測定し、それらの結果を各表に示した。

(実施例18, 19) (比較例9, 10)

反応容器に表3、表4及び表6に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物を各表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で6時間反応させて、合成物Bを得る。実施例で得られた合成物Bのイソシアネート基(NCO)含有量はいずれも2%以下である。続いて合成物Bを50℃に冷却し、表3、表4及び表6に示す合成物Σを、各表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、90℃に昇温し、1時間反応させて合成物を調製する。

得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度を測定し、それらの結果を各表に示した。

(比較例1～3)

反応容器に表5に示すポリオール及びポリイソシアネート化合物を表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させて、合成物Bを得る。

但し、比較例 1 は K B M 9 0 3 を投入後、直ちに反応を停止した。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。また、合成物を 4 0 °C で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。

(比較例 4 , 5)

反応容器に表 5 に示すポリオール及びイソシアネート化合物を表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら 9 0 °C で 6 時間反応させて、合成物 B を得る。

得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。また、合成物を 4 0 °C で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。

(比較例 1 1)

比較例 2 において、更に K B M 8 0 3 を 1 0 重量部用いる以外は、比較例 2 と同様にして合成物を得る。

各表に示す通り、実施例で得られる合成物 X はいずれも良好な貯蔵安定性を示し、且つ錫触媒 (N o . 9 1 - 8) の添加により硬化性の良好な樹脂組成物を、発泡せずに得ることが出来た。

比較例 1 に示すように、一級アミンを含む珪素化合物のみの添加では、良好な安定性を示す合成物は得ることは出来ない。また比較例 2 ~ 5 に示すように、合成物 Σ

と反応させないと、良好な貯蔵安定性を示す合成物を得ることは出来ないか、貯蔵安定性が良好であったとしても、硬化に2日以上かかる。

また比較例6～10に示すように、プレポリマー中の残留イソシアネートを当量以上合成物Σで置き換えないと、貯蔵安定性が良好な合成物が得られない。

次に、実施例4, 5, 6, 13, 21若しくは比較例11で得られた合成物に、錫触媒（No. 918；三共有機合成社製）、水分量を1000ppm以下に調整した重質炭酸カルシウム（商品名：NS2300，日東粉化工業社製）及び一部アミノシラン（商品名：KBM603，信越化学工業社製）を、表7に示す割合で配合して組成物を得た。

これらの組成物を真空下プラネタリーミキサーで充分混合した後、表面皮張りまでの時間、並びに該組成物から1.5mmのシートを作り、23℃、相対湿度50%で7日養生したものの20℃における貯蔵弾性係数及び損失弾性係数を測定し、表7に示した。

硬化物の動的粘弾性の測定は、レオメトリックファーマーイースト社製RDS-IIを用い、周波数は1Hz、測定温度範囲は、-100℃～100℃まで5℃/分の昇温速度で行った。実施例5及び実施例21で得られた合成物の硬化物の動的粘弾性のスペクトルを図1及び図2に示す。また $\tan \delta$ のピークトップをそれぞれ $\tan \delta 1$ （低温側）、 $\tan \delta 2$ （高温側）とし、その温度も合わ

せて表 7 に示した。

それらの結果から、ハードモノマー、ソフトモノマーの使い分けで樹脂物性に影響が出ることが判る。そして合成物 Σ の変性方法の違いによっては硬化時間も大きく異なることが判った。特に、実施例 4, 5, 6 及び 21 で得られる合成物は、皮張り時間が 10 分以内であり、硬化速度の速い樹脂を提供できることが示された。また実施例 13 の変性方法で得られた合成物は、硬化時間を遅くすることも可能であることが示された。比較例 11 のメルカプトシランのみによる変性方法で得られる合成物では、1 週間たっても硬化しない。また実施例 5 及び 21 で得られる合成物の 20℃における貯蔵弾性係数は、 1×10^4 と 2×10^3 であり、大きく樹脂物性が異なることが示された。また $\tan \delta$ のピークをガラス転移温度とすると、主鎖が同一でも変性方法（合成物 Σ ）の違いでガラス転移温度も大きく異なることが示された。従って、目的とする性能に合わせてウレタンプレポリマー（合成物 B）と変性物（合成物 Σ ）の両面から処方を選択出来ることが示された。

（実施例 22）（比較例 12）

反応容器に表 4 に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物（d）を各表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃で 3 時間反応させて、合成物 B を得る（この実施例及び比較例以降においては、合成物 B は合成物 M をも包含する）。得られた合成物 B の

イソシアネート基（NCO）含有量はいずれも3%以下である。系を50℃に冷却し、表4に示す合成物Σを投入し、実施例1と同様にして合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表4に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表4に示した。

（実施例23～25）

反応容器に表8に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物（d）を各表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させて、合成物Bを得る。得られた合成物Bのイソシアネート基（NCO）含有量はいずれも3%以下である。系を50℃に冷却し、合成物（Σ-18）（実施例23）、（Σ-20）（実施例24）又は（Σ-21）（実施例24）を投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で1時間反応させ、更に（1-1）を表8に示す量投入して反応させ（実施例23）、（1-1）を表8に示す量投入して窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させ（実施例24）又は（1-1）を表8に示す量投入して窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させ（実施例25）て、合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表8に示した。また、合成物を4

0℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表8に示した。

(実施例 26 ~ 32)

反応容器に表8及び表9に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物 (d) を各表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させて、合成物Bを得る。得られた合成物Bのイソシアネート基 (NCO) 含有量はいずれも3%以下である。系を50℃に冷却し、表8及び表9に示す合成物Σを投入し、実施例1と同様にして(実施例27は90℃で3時間反応) 合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表8及び表9に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表8及び表9に示した。

(実施例 33, 34)

反応容器に表9に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物 (d) を各表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させて、合成物Bを得る。得られた合成物Bのイソシアネート基 (NCO) 含有量はいずれも3%以下である。系を50℃に冷却し、表に示す合成物Σを投入し、90℃で24時間環化縮合反応して合成物を調製する。得られた合成物の

性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 9 に示した。また、合成物を 40℃で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 9 に示した。

(実施例 35)

反応容器に表 10 に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物 (d) を表 10 に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃で 3 時間反応させて、合成物 B を得る。得られた合成物 B のイソシアネート基 (NCO) 含有量はいずれも 3% 以下である。系を 50℃に冷却し、ヒドロキシエチルアクリレートを 22.1 g 投入し、窒素雰囲気下 90℃に昇温し、1 時間反応させ 40℃に冷却後さらに KBM 902 を 3.9 g 投入しそのまま加熱せずに 1 時間攪拌し合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 10 に示した。また、合成物を 40℃で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 10 に示した。

(実施例 36)

反応容器に表 10 に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物 (d) を表 10 に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃で 3 時間反応させて、合成物 B を得る。得られた合成物 B のイソシアネート基 (NCO) 含有量はいずれも 3% 以下である。系を 50

℃に冷却し、グリシドールを1.4 g投入し、窒素雰囲気下90℃に昇温し、1時間反応させさらに(Σ-1)を15.0 g投入し60℃で2時間反応させ合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表10に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表10に示した。

(実施例37)

反応容器に表10に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物(d)を表10に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させて、合成物Bを得る。得られた合成物Bのイソシアネート基(NCO)含有量はいずれも3%以下である。系を50℃に冷却し、KBM802を3.4 g投入し、窒素雰囲気下90℃に昇温し、5時間反応させさらに(Σ-1)を10.0 g投入し90℃で0.5時間反応させ合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表10に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表10に示した。

(実施例38)

反応容器に表10に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物(d)であるスミジュール44Sを表1

0 に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃ で 3 時間反応させて、合成物 B を得る。系を 50℃ に冷却し、グリシドールを 0.3 g 投入し、窒素雰囲気下 90℃ に昇温し、2 時間反応させ、さらに (Σ-1) を 10 g 投入し 30 分反応させた後室温に冷却する。次にケチミン誘導体を 0.05 g、ビニルシラン（信越化学工業社製，商品名：K B E 1 0 0 3）を 2 g、スタン B L を 0.2 g 投入し合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 10 に示した。また、合成物を 40℃ で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 10 に示した。

（実施例 39）

反応容器に表 10 に示すポリオール並びにポリイソシアネート化合物（d）であるスミジュール 44 S を表 10 に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃ で 3 時間反応させて、合成物 B を得る。系を 50℃ に冷却し、グリシドールを 1.4 g 投入し、窒素雰囲気下 90℃ に昇温し、2 時間反応させ、さらに (Σ-1) を 15 g 投入し 30 分反応させた後室温に冷却する。次にケチミン化合物を 0.3 g、K B E 1 0 0 3 を 2 g、スタン B L を 0.2 g 投入し合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 10 に示した。また、

合成物を 40℃ で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 10 に示した。

実施例 38 及び実施例 39 で製造された樹脂組成物 100 部にスタン B L を 1 部加えたところ、実施例 7 で調製した合成物にスタン B L を加えたものに比較して強靱な皮膜を形成した。又、実施例 38 及び実施例 39 においては、アルコキシシリル基とエポキシ基が同一分子中に存在するため、低温硬化性の悪さを回避できる。

(実施例 40)

反応容器にプレミノール 4010 を 400 g 仕込み 90℃ に昇温し、40 g のメチルメタクリレート (MMA)、80 g の BA、4 g の KBM 5103 及び 3 g の KBM 803 に (アゾイソブチロニトリル) AIBN を 3 g 加えたものを 80℃ で 4 時間かけて滴下し、さらに AIBN を 3 g 加え同温度で 1 時間反応させる。その後 50℃ に冷却しスミジュール 44s を 16.4 g 投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃ で 3 時間反応させ、さらに (Σ-2) を 60 g 投入し 30 分反応させ合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 11 に示した。また、合成物を 40℃ で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 11 に示した。

この合成物 100 部にスタン B L を 1 部加えたところ

実施例 36 とほぼ同一の硬化物が得られた。

(実施例 41)

100 g のプレミノール 4010 にスミジュール 44s を 5.7 g 加え、90℃で3時間反応させてプレポリマーを合成する。次に、8.6 g の X-12-896 と 4.4 g のイソチオシアン酸ベンジルとの反応物を上記のプレポリマーに加え、50℃で1時間反応させ合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 11 に示した。また、合成物を 40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 11 に示した。

(実施例 42)

100 g のプレミノール 4010 にディスモジュール I を 5.7 g 加え、更にスタン B L No. 918 を 5 ppm 添加し、90℃で3時間反応させてプレポリマーを合成する。次に、エチレングリコールモノブチルエーテル (EGMBE) 0.45 g と (Σ-1) 12.0 g を上記のプレポリマーに加え、50℃で1時間反応させ合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 11 に示した。また、合成物を 40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 11 に示した。

(実施例 43)

100 g のプレミノール 4010 にデスモジュール I を 5.0 g 加え、更にスタン B L を 5 p p m 添加し、90℃で3時間反応させてプレポリマーを合成する。次に、338 X 9.0 g と (Σ-1) 4.0 g を上記のプレポリマーに加え、50℃で1時間反応させ合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 11 に示した。また、合成物を 40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 11 に示した。

(実施例 44, 45)

100 g のプレミノール 4010 にスミジュール 44 S を 5.0 g 加え、90℃で3時間反応させてプレポリマーを得る。次いで、10.5 g のプレニアクト K R 41 B と 9.6 g の (1-1) との反応生成物 (実施例 44) 又は 5.2 g のプレニアクト K R 44 と 16.1 g の 2 E H A との反応生成物 (実施例 45) を、上記プレポリマーに加え、90℃で3時間反応させて合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 11 に示した。また、合成物を 40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 11 に示した。

(実施例 46)

100 g のプレミノール 5005 にスミジュール T -

80を8.7g加え、90℃で6時間反応させた。50℃に冷却して(Σ-1)を25gを投入し、50℃で1時間反応させた後、室温まで冷却し、テトラ-*n*-ブトキシチタンを1g、KBM1003を1g加えて合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表12に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表12に示した。又、得られた合成物を空气中に72時間放置したところ、弾性を有する硬化物が得られた。

(実施例47)

100gのプレミノール4010にスミジュールT-80を3.5g加え、90℃で6時間反応させた。次いで、エタノールを0.2g加え90℃で1時間反応させた後、50℃に冷却し、4.2gのKR41Bと4.0gの(Σ-1)を投入し、80℃で3時間反応させる。その後、室温まで冷却し、テトラステアリルオキシチタンを1g、KBM1003を1g加えて反応させ合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表12に示した。また、合成物を40℃で1週間及び2週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表12に示した。

(実施例48)

反応容器にプレミノール 4010 を 400 g 仕込み 90℃ に昇温し、40 g の MMA、80 g の BA、0.5 g の ヒドロキシプロピルアクリレート及び 3 g の KBM 803 に AIBN を 3 g 加えたものを 80℃ で 4 時間かけて滴下し、さらに AIBN を 3 g 加え同温度で 1 時間反応させる。その後 50℃ に冷却しスミジュール 44 s を 14.8 g 投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃ で 3 時間反応させ、更に (Σ-2) を 60 g 投入し 30 分反応させ合成物を調製する。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 12 に示した。又、合成物を 40℃ で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 12 に示した。又、この合成物 100 部にスタン BL を 1 部加えたところ、弾性を有する硬化物が得られた。

(実施例 49)

反応容器に実施例 7 で調製した合成物 400 g を投入し、窒素雰囲気下 80℃ に昇温した後、40 g の MMA、80 g の BA、4 g の KBM 5103 及び 3 g の KBM 803 に AIBN を 3 g 加えたものを 80℃ で 4 時間かけて滴下し、更に AIBN を 3 g 加え同温度で 1 時間反応させて樹脂組成物を得る。得られた組成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 12 に示した。また、合成物を 40℃ で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基

の含有量を測定し、それらの結果を表 1 2 に示した。

(実施例 5 0)

反応容器に実施例 7 で調製した合成物 4 0 0 g を投入し、窒素雰囲気下 8 0 ℃ に昇温した後、4 0 g の MMA、8 0 g のアルキル（炭素数 1 2 ～ 1 3 個）メタクリレート（商品名：ライトエステル L - 5，共栄社化学社製）、4 g の γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：K B M 5 0 3，信越化学工業社製）及び 3 g の K B M 8 0 3 に A I B N を 3 g 加えたものを 8 0 ℃ で 4 時間かけて滴下し、更に A I B N を 3 g 加え同温度で 1 時間反応させて樹脂組成物を得る。得られた組成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 1 2 に示した。また、合成物を 4 0 ℃ で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 1 2 に示した。

(実施例 5 1)

実施例 3 で調製した合成物 1 0 0 部と 5 . 0 部のアンカミン K 5 4 を室温で混合して調製した A 液と、5 0 部のエピコート 8 2 8 と 2 部のスタン B L を室温で混合して調製した B 液を混合して組成物を得た。この組成物は実施例 3 の硬化物よりも硬質であった。

(実施例 5 2)

反応容器に、実施例 3 で調製した合成物 1 0 0 部、3 0 部のエピコート 8 2 8、4 部のケチミン誘導体、2 部

のスタン B L 及び 2 部の K B E 1 0 0 3 をこの順に仕込み室温で 3 0 分混合して組成物を得た。

(実施例 5 3)

1 0 0 g のプレミノール 4 0 1 0 と 1 0 0 g の N S 2 3 0 0 (前記炭酸カルシウム) をプラネタリーミキサー中に仕込み 1 1 0 ℃ で 1 時間加熱脱水する。 5 0 ℃ に冷却し窒素気流中タケネート 6 0 0 を 4 g 仕込み 9 0 ℃ に昇温し 2 0 時間反応させる。その後 5 0 ℃ に冷却し (Σ - 2) を 1 2 g 投入し 1 時間 5 0 ℃ で反応させる。その後、室温まで冷却しスタン B L を 2 部、K B M 1 0 0 3 を 1 重量部加え合成物を調製する。この合成物を室温にて三日養生したところ、弾力性のある硬化物が得られた。

(実施例 5 4)

実施例 5 で調製した合成物 1 0 0 部、イソボルニルアクリレート 2 0 部及びクメンハイドロパーオキサイド 2 部を反応容器中で攪拌混合することによって調整した A 液 1 部と、イソボルニルアクリレート 5 0 部、2-ヒドロキシルアクリレート 3 部、エチレンチオ尿素 2 部及びスタン B L 2 部を反応容器中で攪拌混合することによって調整した B 液 1 部を混合して室温硬化型 2 液性組成物を得た。

(実施例 5 5)

実施例 5 で調製した合成物 1 0 0 部、イソボルニルアクリレート 2 0 部及びクメンハイドロパーオキサイド 2 部を反応容器中で攪拌混合することによって調整した A

液 1 部と、実施例 5 で調製した合成物 5 0 部、イソボルニルアクリレート 5 0 部、バナジウムアセチルアセトナート 1 部、ハイドロキノン 0 . 5 部及びスタン B L 2 部を反応容器中で攪拌混合することによって調整した B 液 1 部を混合して室温硬化型 2 液性組成物を得た。

(実施例 5 6)

予め、エタノール 3 部に塩化白金酸・六水和物 0 . 1 部を溶解したものに、実施例 5 で調製した合成物 1 0 0 部を攪拌混合することによって調整した調整した A 液 1 部と、実施例 5 で調製した合成物 1 0 0 部、テトラメチルジシロキサン (商品名 : T 2 0 3 0 , チッソ社製) 3 部及びスタン B L 2 部を反応容器中で攪拌混合することによって調整した B 液 1 部を混合して加熱硬化型 2 液性組成物を得た。

(実施例 5 7)

1 0 0 部の H P V M 2 2 0 3 を 1 1 0 ℃ で 1 時間脱水した後、5 0 ℃ に冷却しタケネート 5 0 0 を 7 . 6 部加え 7 5 ℃ で 5 時間反応させた。その後 (Σ - 1) を 8 部加え 7 5 ℃ で 1 時間反応させた。反応生成物は粘稠な液状生成物であった。

(実施例 5 8)

予め、K B M 9 0 3 (2 2 1 g) と B A (1 2 8 g) を、窒素雰囲気下常温で 1 時間混合攪拌後、5 0 ℃ で 2 0 0 時間保持し、更にディスモジュール I (2 2 2 g) を加え、1 時間混合攪拌後、5 0 ℃ で 2 時間反応させて

生成物を得る。次に、ポリプロピレングリコールジアクリレート（商品名：M-270，東亜合成社製）100gに、KBM902を50g加え、50℃で2日間反応させた後、上記割合で合成した反応生成物1142gを加え、50℃で2時間反応させた。反応生成物は粘稠な液状生成物であった。

（実施例59）

反応容器に180gのダイナコール7360及び420gのダイナコール7361を仕込み、90℃で1時間真空脱水した後、ディスモジュールIを45g、スタンBLを0.05g投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させ、更に（W）を150g投入し80℃で30分間反応させた。次いで、スタンBLを1g投入して反応生成物を調製した。反応生成物を空気中で72時間硬化させたところ、強靱な硬化物が得られた。

（実施例60）

実施例5で調製した合成物50部、変成シリコン樹脂（商品名：S303，鐘淵化学工業社製）100部及びスタンBL1部を混合したものを空気中に48時間放置したところ、弾性を有する硬化物が得られた。

以下、合成物Yの製造方法と合成物Yを含む組成物について実施例を示す。

合成物Yの製造する際に用いた各化合物は以下の通りである。

化合物（ab）、化合物（eb）、化合物（ib）

K B E 4 0 2 (γ - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン)

K B M 6 0 3 (N - β (アミノエチル) γ - アミノプロピルトリメトキシシラン)

K B M 6 0 6 3 (N - ϵ (アミノヘキシル) γ - アミノプロピルメチルジメトキシシラン)

K B M 5 1 0 2 (γ - アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン) (以上、信越化学工業社製)

なお、K B E 9 0 3、K B M 9 0 3、K B M 9 0 2、K B M 5 1 0 3、K B M 8 0 3、K B M 6 0 2、X - 1 2 - 8 9 6 は合成物 X の製造する際に用いた化合物である。

化合物 (d b)、化合物 (g b)、化合物 (j b)

M A (メチルアクリレート)

B A (n - ブチルアクリレート) (以上、東亜合成社製)

ライトエステル H O A (2 - ヒドロキシエチルアクリレート)

ライトエステル H O (2 - ヒドロキシエチルメタクリレート)

ライトアクリレート 3 E G - A (トリエチレングリコールジアクリレート)

ライトエステル G - 2 0 1 P (2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイロキシプロピルメタクリレート)

エポキシエステル 7 0 P A (プロピレングリコールジ

グリシジルエーテルのアクリル酸付加物) (以上、共栄社化学社製)

P M I (フェニルマレイミド) (日本触媒社製)

なお、2 E H A は合成物 X の製造する際に用いた化合物である。

エポキシ樹脂

エピコート 8 2 8 (ビスフェノール A タイプエポキシ樹脂) (油化シェル社製)

ポリオール (化合物 (c))

プレミノール 4 0 1 0 , 3 0 1 0 、 P - 1 0 0 0 、 P - 3 0 0 0 (これらは、合成物 X の製造する際に用いた化合物である。)

ポリイソシアネート化合物 (化合物 (b b))

スミジュール H T (T M P アダクトヘキサメチレンジイソシアネート)

スミジュール N 3 2 0 0 (ビュレット結合ヘキサメチレンジイソシアネート)

スミジュール N 3 5 0 0 (イソシアヌレート結合ヘキサメチレンジイソシアネート) (以上、住友バイエルウレタン社製)

なお、ミジュール 4 4 S 、タケネート 5 0 0 、タケネート 6 0 0 、デスモジュール I 、スミジュール T - 8 0 は、合成物 X の製造する際に用いた化合物である。

ポリアミン化合物 (化合物 (e))

ジェファーマイン D - 2 0 0 (テキサコケミカル社製)

錫触媒

スタン B L、No. 918

その他

全て市販の試薬を用いた。

合成物 Σ

上記の化合物 (1) 及び／又は下記の化合物を反応容器内に投入し、窒素雰囲気下、室温で1時間混合攪拌後、50℃で200時間保持して合成物 Σ ((Σ - 33 ~ (Σ - 61))) を調製した。

(Σ - 33) KBM 602 : (1 - 1) = 206 : 292

(Σ - 34) KBM 603 : イソシアン酸 p - トルエンスルホニル = 222 : 197

(Σ - 35) KBM 6063 : (1 - 2) = 278 : 266

(Σ - 36) X - 12 - 896 : イソチオシアン酸ベンジル = 298 : 150

(Σ - 37) ソルビトールポリグリシジルエーテル : イソシアン酸 p - トルエンスルホニル = 406 : 197

(Σ - 38) エポキシエステル 70 PA : イソシアン酸 p - トルエンスルホニル = 320 : 197

(Σ - 39) 3 - アリルオキシ - 1, 2 - プロパンジオール : イソシアン酸 p - トルエンスルホニル = 132 : 197

(Σ - 40) 2 - ブチン - 1, 4 - ジオール : イソシ

アン酸 p-トルエンスルホニル = 8 6 : 1 9 7

($\Sigma - 4 1$) K B M 9 0 3 : B A = 2 2 1 : 1 2 8

($\Sigma - 4 2$) K B M 9 0 2 : アクリロニトリル = 2 0

5 : 5 3

($\Sigma - 4 3$) K B M 6 0 2 : 2 E H A = 2 0 6 : 3 6

8

($\Sigma - 4 4$) K B M 6 0 3 : M A = 2 2 2 : 1 7 2

($\Sigma - 4 5$) X - 1 2 - 5 8 0 : (1 - 1) = 2 6 5 :

2 9 2

($\Sigma - 4 6$) ($\Sigma - 4 5$) : 2 E H A = 5 5 7 : 1 8

4

($\Sigma - 4 7$) アリルアミン : B A = 5 7 : 1 2 8

($\Sigma - 4 8$) プロパギルアミン : M A = 5 5 : 8 6

($\Sigma - 4 9$) K B M 5 1 0 2 : イソプロピルアミン =

2 0 0 : 5 9

($\Sigma - 5 0$) K B M 4 0 2 : ジイソブチルアミン = 2

4 8 : 1 2 9

($\Sigma - 5 1$) K B M 8 0 2 : フェニルグリシジルエー

テル = 1 8 0 : 1 5 0

($\Sigma - 5 2$) K B M 5 1 0 2 : K B M 9 0 3 = 2 0 0 :

2 2 1

($\Sigma - 5 3$) K B M 8 0 2 : K B M 4 0 2 = 1 8 0 :

2 4 8

($\Sigma - 5 4$) エピコート 8 2 8 : K B M 8 0 2 = 3 8

0 : 1 8 0

($\Sigma - 55$) ライトアクリレート 3 E G - A : イソプロピルアミン = 258 : 59

($\Sigma - 56$) ライトエステル G - 201 P : イソシアン酸 p - トルエンシルホニル = 202 : 197

($\Sigma - 57$) ($\Sigma - 56$) : イソプロピルアミン = 399 : 59

($\Sigma - 58$) グリシジルアクリレート : n - オクチルメルカプタン = 128 : 146

($\Sigma - 59$) アリルメルカプタン : シクロヘキセンオキサイド = 74 : 98

($\Sigma - 60$) K B M 903 : フェニルマレイミド = 179 : 173

($\Sigma - 61$) ($\Sigma - 41$) : ($\Sigma - 42$) = 174 .
5 : 129

次いで、下記イソシアネート化合物（化合物 b b）を、下記に示す割合で反応容器内に投入し、窒素雰囲気下、室温で上記合成物 Σ 及び下記化合物を滴下しながら 1 時間混合攪拌後、80℃で 2 時間反応させて合成物 Ω （($\Omega - 1$) ~ ($\Omega - 45$ ））を得た。なお、合成物 Ω は、上記合成物 O、Q、S、U、V 及び W の総称を意味する。

($\Omega - 1$) ($\Sigma - 33$) : スミジュール 44 S = 498 : 250

($\Omega - 2$) ($\Sigma - 34$) : スミジュール 44 S = 419 : 250

($\Omega - 3$) ($\Sigma - 35$) : スミジュール 44 S = 54

4 : 2 5 0
 ($\Omega - 4$) ($\Sigma - 36$) : スミジュール 4 4 S = 4 4
 8 : 2 5 0
 ($\Omega - 5$) ($\Sigma - 37$) : スミジュール 4 4 S = 6 0
 3 : 2 5 0
 ($\Omega - 6$) ($\Sigma - 38$) : スミジュール 4 4 S = 5 1
 7 : 2 5 0
 ($\Omega - 7$) ($\Sigma - 39$) : スミジュール 4 4 S = 3 2
 9 : 2 5 0
 ($\Omega - 8$) ($\Sigma - 40$) : スミジュール 4 4 S = 2 8
 3 : 2 5 0
 ($\Omega - 9$) ($\Sigma - 41$) : デスモジュール I = 3 4 9 :
 2 2 2
 ($\Omega - 10$) ($\Sigma - 42$) : デスモジュール I = 2 5
 8 : 2 2 2
 ($\Omega - 11$) ($\Sigma - 43$) : デスモジュール I = 5 7
 4 : 2 2 2
 ($\Omega - 12$) ($\Sigma - 44$) : デスモジュール I = 3 9
 4 : 2 2 2
 ($\Omega - 13$) ($\Sigma - 46$) : デスモジュール I = 7 4
 1 : 2 2 2
 ($\Omega - 14$) ($\Sigma - 47$) : デスモジュール I = 1 8
 5 : 2 2 2
 ($\Omega - 15$) ($\Sigma - 48$) : デスモジュール I = 1 4
 1 : 2 2 2

$(\Omega - 16) (\Sigma - 49) : \text{スミジュール T} - 80 =$
 2 5 9 : 1 7 4
 $(\Omega - 17) (\Sigma - 50) : \text{スミジュール T} - 80 =$
 3 7 7 : 1 7 4
 $(\Omega - 18) (\Sigma - 51) : \text{スミジュール T} - 80 =$
 3 3 0 : 1 7 4
 $(\Omega - 19) (\Sigma - 52) : \text{スミジュール T} - 80 =$
 4 2 1 : 1 7 4
 $(\Omega - 20) (\Sigma - 53) : \text{スミジュール T} - 80 =$
 4 2 8 : 1 7 4
 $(\Omega - 21) (\Sigma - 54) : \text{スミジュール T} - 80 =$
 5 6 0 : 1 7 4
 $(\Omega - 22) (\Sigma - 55) : \text{スミジュール T} - 80 =$
 3 1 7 : 1 7 4
 $(\Omega - 23) (\Sigma - 57) : \text{スミジュール T} - 80 =$
 4 5 8 : 1 7 4
 $(\Omega - 24) (\Sigma - 58) : \text{スミジュール T} - 80 =$
 2 7 4 : 1 7 4
 $(\Omega - 25) (\Sigma - 59) : \text{スミジュール T} - 80 =$
 1 7 2 : 1 7 4
 $(\Omega - 26) (\Sigma - 60) : \text{スミジュール T} - 80 =$
 3 5 2 : 1 7 4
 $(\Omega - 27) (\Sigma - 43) : \text{スミジュール N} 3 2 0 0$
 $= 1 1 4 8 : 4 7 8$
 $(\Omega - 28) (\Sigma - 50) : \text{スミジュール HT} = 7 5$

4 : 6 3 8

($\Omega - 29$) ($\Sigma - 41$) : スミジュール N 3 5 0 0
= 6 9 8 : 5 0 4

($\Omega - 30$) ($\Sigma - 43$) : スミジュール N 3 2 0 0
= 5 7 4 : 1 7 4

($\Omega - 31$) ($\Omega - 30$) : ライトエステル H O A =
7 4 8 : 1 1 6

($\Omega - 32$) ($\Omega - 30$) : グリシドール = 7 4 8 :
7 4

($\Omega - 33$) グリシドール : タケネート 5 0 0 = 7 4 :
1 8 8

($\Omega - 34$) ライトエステル H O A : タケネート 5 0
0 = 1 1 6 : 1 8 8

($\Omega - 35$) ライトエステル H O : タケネート 5 0 0
= 1 3 0 : 1 8 8

($\Omega - 36$) K B M 9 0 3 : タケネート 6 0 0 = 2 2
1 : 1 9 2

($\Omega - 37$) K B M 8 0 3 : タケネート 6 0 0 = 1 9
6 : 1 9 2

($\Omega - 38$) オイゲノール : タケネート 6 0 0 = 1 6
4 : 1 9 2

($\Omega - 39$) アリルアルコール : タケネート 6 0 0 =
5 8 : 1 9 2

($\Omega - 40$) K B M 8 0 2 : スミジュール 4 4 S = 1
8 0 : 2 5 0

($\Omega - 41$) ($\Sigma - 61$) : スミジュール 44 S = 3
0 3 . 5 : 2 5 0

($\Omega - 42$) ($\Sigma - 41$) : スミジュール 44 S = 1
7 4 . 5 : 2 5 0

($\Omega - 43$) ($\Omega - 42$) : ($\Sigma - 42$) = 4 2 4 .
5 : 1 2 9

($\Omega - 44$) K B M 8 0 2 : スミジュール 44 S = 9
0 : 2 5 0

($\Omega - 45$) ($\Omega - 44$) : ($\Sigma - 41$) = 3 4 0 :
1 7 4 . 5

(実施例 61 ~ 102)

反応容器内に表 13 ~ 表 19 に示すポリオール化合物並びに合成物 Ω を各表に示す割合で投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃ で 3 時間反応させて、合成物 Y を得た。

得られた各合成物 Y の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を各表に示した。又、合成物を 40℃ で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度を測定し、それらの結果を各表に示した。

各表に示す通り、得られた各合成物 Y はいずれも良好な貯蔵安定性を示すことが判る。又、実施例 100 及び実施例 101 の結果から、($\Sigma - 41$) と ($\Sigma - 42$) を予め混合してからスミジュール 44 S と反応させ、その後ポリオールを反応させても、又、スミジュール 44 S と ($\Sigma - 41$) を予め反応させた後、 ($\Sigma - 42$)

を反応させても目的とする樹脂が得られることが判る。

更に、得られた合成物 Y-1 ~ Y-4、合成物 Y-9 ~ Y-13、合成物 Y-16 ~ Y-21、合成物 Y-26 ~ Y-31、合成物 Y-35 ~ Y-36 又は合成物 Y-39 ~ Y-42 各 100 部に、錫触媒 スタン B L をそれぞれ 2 部加え、23℃、65% RH の条件下で 100 時間養生したところ、弾性を有する硬化物が得られた。

(実施例 103)

得られた 100 部の合成物 Y-32 に (Σ-41) を 6 部加え、90℃で 2 時間反応させて、合成物 Y-43 を得た。得られた合成物 Y-43 の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、その結果を表 20 に示した。又、合成物を 40℃で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度を測定し、それらの結果を表 20 に示した。

(実施 104)

反応容器に 400 g の合成物 Y-10 を投入し、窒素雰囲気下 80℃に昇温した後、40 g の MMA、80 g の BA、4 g の KBM 5103 及び 3 g の KBM 803 に AIBN を 3 g 加えたものを 80℃で 4 時間かけて滴下し、更に AIBN を 3 g 加え同温度で 1 時間反応させて合成物を得る。得られた合成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 20 に示した。又、合成物を 40℃で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測

定し、それらの結果を表 20 に示した。

得られた組成物 100 部に錫触媒スタン B L を 1 部加え、23℃、65%RH の条件下で 100 時間養生したところ、実施例 70 の硬化物に比べて強靱な硬化物が得られた。

(実施例 105)

反応容器に 100 g のプレミノール 4010 を投入し、窒素雰囲気下 90℃ に昇温した後、10 g の MMA、20 g の BA、1 g の KBM 5103 及び 1 g の KBM 803 に AIBN を 1 g 加えたものを 80℃ で 4 時間かけて滴下し、更に AIBN を 1 g 加え同温度で 1 時間反応させる。その後、50℃ に冷却し、(Ω-9) を 11 g 投入し、窒素雰囲気下攪拌しながら 90℃ で 3 時間反応させて樹脂組成物を得る。得られた組成物の性状を観察すると共にイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 20 に示した。また、合成物を 40℃ で 1 週間及び 2 週間保存した後の粘度及びイソシアネート基の含有量を測定し、それらの結果を表 20 に示した。

得られた組成物 100 部に錫触媒スタン B L を 1 部加え、23℃、65%RH の条件下で 100 時間養生したところ、実施例 104 の硬化物と同様、強靱な硬化物が得られた。

(実施例 106)

100 g のプレミノール 4010 と 100 g の NS 2300 をプラネタリーミキサー中に仕込み 110℃ で 1

時間加熱脱水する。50℃に冷却し窒素気流中（ $\Omega-9$ ）を11g投入し、90℃に昇温し20時間反応させる。その後50℃に冷却し（ $\Sigma-2$ ）を12g投入し1時間50℃で反応させる。その後、室温まで冷却しスタンBLを2g、KBM1003を1g加え合成物を調製する。この合成物を23℃、65%RHの条件下で100時間養生したところ、弾力性のある硬化物が得られた。

（実施例107）

合成物Y-9の100部と5.0部のアンカミンK54を室温で混合して調製したA液と、50部のエピコート828と2部のスタンBLを室温で混合して調製したB液を混合して組成物を得た。この組成物は合成物Y-9の硬化物よりも硬質であった。

（実施例108）

反応容器内に、合成物Y-9の100部、30部のエピコート828、4部のケチミン誘導体、2部のスタンBL及び2部のKBE1003をこの順に仕込み室温で30分混合して組成物を得た。得られた組成物を23℃、65%RHの条件下で100時間養生したところ、合成物Y-9の硬化物よりも強靱であった。

（実施例109）

100部の合成物Y-22、20部のイソボルニルアクリレート及び2部のクメンハイドロパーオキサイドを反応容器中で攪拌混合することによって調製したA液1部と、イソボルニルアクリレート50部、2-ヒドロキ

シルアクリレート 3 部、エチレンチオ尿素 2 部及びスタン B L 2 部を反応容器中で攪拌混合することによって調製した B 液 1 部を混合して室温硬化型 2 液性組成物を得た。

(実施例 1 1 0)

1 0 0 部の合成物 Y - 3 0、2 0 部のイソボルニルアクリレート及び 2 部のクメンハイドロパーオキサイドを反応容器中で攪拌混合することによって調製した A 液 1 部と、5 0 部の Y - 3 3、5 0 部のイソボルニルアクリレート、1 部のバナジウムアセチルアセトネート、0 . 5 部のヒドロキノン及び 2 部のスタン B L を反応容器中で攪拌混合することによって調製した B 液 1 部を混合して室温硬化型 2 液性組成物を得た。

(実施例 1 1 1)

1 0 0 部の合成物 Y - 3 0、2 0 部のイソボルニルアクリレート及び 2 部のクメンハイドロパーオキサイドを反応容器中で攪拌混合することによって調製した A 液 1 部と、5 0 部の Y - 6、5 0 部のイソボルニルアクリレート、1 部のバナジウムアセチルアセトネート、0 . 5 部のヒドロキノン及び 2 部のスタン B L を反応容器中で攪拌混合することによって調製した B 液 1 部を混合して室温硬化型 2 液性組成物を得た。

(実施例 1 1 2)

予め、エタノール 3 部に塩化白金酸・六水和物 0 . 1 部を溶解したものに、合成物 Y - 7 を 1 0 0 部攪拌混合

することによって調製した A 液 1 部と、100 部の合成物 Y-7、3 部のテトラメチルジシロキサン (T2030) 及び 2 部のスタン B L を反応容器中で攪拌混合することによって調製した B 液 1 部を混合して加熱硬化型 2 液性組成物を得た。

(実施例 113)

予め、エタノール 3 部に塩化白金酸・六水和物 0.1 部を溶解したものに、合成物 Y-8 を 100 部攪拌混合することによって調製した A 液 1 部と、100 部の合成物 Y-8、3 部のテトラメチルジシロキサン (T2030) 及び 2 部のスタン B L を反応容器中で攪拌混合することによって調製した B 液 1 部を混合して加熱硬化型 2 液性組成物を得た。

(実施例 114)

100 部の HPVM2203 を 110℃ で 1 時間脱水した後、50℃ に冷却し (Ω-9) を 55 部加え 75℃ で 1 時間反応させた。反応生成物は粘稠な液状生成物であった。

(実施例 115)

100 部のエピコート 828 と 2 部のスタン B L を混合攪拌することによって調製した A 液 1 部及び 100 部のジェファーマイン D-200 に 5 部の (Ω-5) を室温で 2 時間反応させることによって調製した B 液 1 部を混合攪拌して、低温硬化性に優れた 2 液反応型のエポキシ系樹脂を得た。

産業上の利用可能性

本発明の方法で得られるウレタン系樹脂は、反応性接着剤（ホットメルト等も含む）、シーリング材等のベース樹脂として有効である。環境に配慮して今後ゴム系、溶剤系の無溶剤化（例えば、両面に塗布した後、ある程度オーブントイムをとりタックが出てきた時点で貼り合わせるコンタクト型等の使い方も考えられる）の要求がより高められると思われるが、該樹脂及び該樹脂を用いる本発明の樹脂組成物は、その環境に対応する手法としても有効である。

そして本発明の方法は、上記のような優れた性質を有する該樹脂を容易に製造することができることから、特に接着剤の製造においても有効である。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ブレミノール4010	100	100	100	100	100	100
スミジュール44S	12.2	7.4	5.7	5.7	5.7	5.7
合成物Σ						
(Σ-1)	27.5	20.0	20.0			
(Σ-2)				15.0		
(Σ-3)					13.0	
(Σ-4)						18.0
合成物X						
粘度 (23℃, mPa・S)						
1週間後(40℃)	27500	19600	8300	13500	14500	18000
2週間後(40℃)	27000	19000	8050	13250	14500	19000
NCO含量 (%)						
直 後	0	0	0	0	0	0
性 状	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	白色液体	無色透明液体

表 2

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
ブレミノール4010	100	100	100	100	100	100
スミジュール44S	4.1	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
合成物Σ	15.0	27.5	12.0	13.4	17.4	17.7
(Σ-2)						
(Σ-5)						
(Σ-6)						
(Σ-7)						
(Σ-8)						
(Σ-9)						
合成物X						
粘度 (23℃, mPa・S)						
1週間後(40℃)	8500	15000	12450	17400	67000	14500
2週間後(40℃)	9200	14000	12000	17700	67000	14500
NCO含量 (%)	0	0	0	0	0	0
直 後	無色透明液体	無色透明液体	白色液体	黄色液体	無色透明液体	淡黄色液体
性 状						

表 3

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
ブレミノール4010	100	100	100	100	100	100
P-1000					20	
スミジュール44S	5.7	5.7	5.7	5.7	11.3	
タケネート 500						5.0
合成物Σ						
(Σ-10)	18.0					
(Σ-11)		20.0				
(Σ-12)			16.0			
(Σ-13)				16.0		
(Σ-2)					20.0	15.0
合成物X						
粘度 (23℃, mPa・S)						
1週間後(40℃)	9200	9000	12000	16500	24000	9000
2週間後(40℃)	9000	9000	12000	16500	24500	9500
NCO含量 (%)						
直 後	0	0	0	0	0	0
性 状	無色透明液体	無色透明液体	白色液体	黄色液体	無色透明液体	無色透明液体

表 4

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	比較例12
ブレミノール4010	100	100	100	100	100
ブレミノール3010		30			
タケネート 600	4.4				
スミジュール44S		10.0	5.7	5.7	5.7
合成物Σ					
(Σ-2)	16.0				
(Σ-14)		13.4			
(Σ-17)			13.0		
(Σ-18)					10.1
(Σ-19)				14.7	
合成物X					
粘度 (23℃, mPa・S)					
1週間後(40℃)	7500	80000	10000	18000	15000
2週間後(40℃)	7800	85000	10000	18500	27000
NCO含量 (%)					
直 後	0	0	0	0	0
性 状	無色透明液体	乳白色液体	乳白色液体	無色透明液体	無色透明液体

表 5

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
プレミノール 4010	100	100	100	100	100
スミジュール 44S	5.7	5.7	7.4		
デイスモジュール I				5.0	
タケネート 600					4.4
KBM903	6.5				
最終合成物					
粘度 (23℃, mPa・S)					
1週間後 (40℃)	反応直後に	14000	17000	5000	6000
2週間後 (40℃)	ゲル発生	28000	30000	5500	6500
NCO含量 (%)					
直 後	—	1.6	1.9	1.7	1.8
1週間後 (40℃)	—	1.3	1.7	1.6	1.7
2週間後 (40℃)	—	1.1	1.2	1.5	1.7
性 状	—	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体

表 6

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
プレミノール 4010	100	100	100	100	100
プレミノール 3010	30	30			
スミジュール 44S	10	10	7.4		
デイスモジュール I				5.0	
タケネート 600					4.4
合成物 Σ					
(Σ-15)	13.4				
(Σ-16)		13.4			
(Σ-2)			10.0	9.0	9.0
最終合成物					
粘度 (23℃, mPa·s)					
1週間後 (40℃)	166000	120000	8000	9200	70000
2週間後 (40℃)	240000	178000	16000	13500	120000
NCO 含量 (%)					
直 後	0.17	0.22	0.62	0.84	0.18
1週間後 (40℃)	0.03	0.02	0.44	0.53	0.10
2週間後 (40℃)	0.01	0.01	0.33	0.35	0.09
性 状	乳白色液体	乳白色液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体

表 7

合成物X名	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 13	実施例 21	比較例 11
同上使用量 (g)	100	100	100	100	100	100
NS 2300 使用量 (g)	100	100	100	100	100	100
NO. 918 使用量 (g)	4	4	4	4	4	4
KBM603 使用量 (g)				1		
表皮張り時間	10分以内	10分以内	10分以内	1時間以内	10分以内	硬化せず
貯蔵弾性係数 (G') (Pa)	9×10^3	1×10^4	1×10^4	1×10^4	2×10^3	—
損失弾性係数 (G'') (Pa)	9×10^2	1×10^3	2×10^3	2×10^3	6×10^2	—
$\tan \delta_1$ (°C)	-65.9	-62.7	-70.1	-63.8	-65.9	—
$\tan \delta_2$ (°C)	-32.5	-31.1	-38.8	-37.0	-32.5	—

表 8

	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
ブレミノール4010	100	100	100		100	100
P-1000	10					
P-3000				100		
スミジュール44S	8.5	5.7	5.7	15.4	6.0	5.7
合成物Σ						
(Σ-18)	22.1					
(1-1)	10.5	11.8	12.1			
(Σ-20)		20.0				
(Σ-21)			19.0	30		
(Σ-22)					28.2	
(Σ-24)						30.0
(Σ-25)						
合成物X						
粘度 (23℃, mPa・S)						
1週間後(40℃)	85000	120000	910000	280000	122000	24000
2週間後(40℃)	87000	120500	915000	278000	122500	24000
NCO含量 (%)	0	0	0	0	0	0
直 後	黄色透明液体	白色粘稠液体	白色透明液体	淡赤色液体	黄色透明液体	白色透明液体
性 状						

表 9

	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34
プレミノール4010	100	100	100	100	100	100
スミジュール44S	15.5	6.0	5.7	5.7	5.0	5.0
合成物Σ						
(Σ-26)	30.0					
(Σ-28)		30.0				
(Σ-29)			20.0			
(Σ-30)				18.0		
(Σ-31)					12.0	
(Σ-32)						14.0
合成物X						
粘度 (23℃, mPa・S)						
1週間後(40℃)	26000	32500	280000	1220000	78000	85000
2週間後(40℃)	26500	32000	278000	1225000	78500	87000
NCO含量 (%)						
直 後	0	0	0	0	0	0
性 状	白色粘稠液体	透明液体	白色透明液体	白色透明液体	無色透明液体	無色透明液体

表 10

	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39
プレミノール4010	100	100	100	100	100
スミジュール44S	5.7	7.4	5.0	5.7	5.0
合成物Σ (Σ-1)		15.0	10.0	10.0	15.0
2-ヒドロキシエチルアクリレート	2.0				
KBM902	3.9				
グリシドール		1.4		0.3	1.4
KBM802			3.4		
ケチミン化合物				0.05	0.3
KBE1003				2	2
スタンBL				0.2	0.2
合成物X					
粘度 (23℃, mPa・S)					
1週間後(40℃)	31000	16000	15000	27000	35000
2週間後(40℃)	32000	16000	15500	31000	38000
NCO含量 (%)					
直 後	0	0	0	0	0
性 状	白色透明液体	白色透明液体	白色透明液体	白色透明液体	白色透明液体

表 1 1

	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
合成物 X						
粘度 (23℃, mPa · S)						
1 週間後(40 ℃)	1 7 0 0 0 0	2 6 0 0 0	5 1 0 0 0	6 1 0 0 0	5 8 0 0 0	3 8 0 0 0
2 週間後(40 ℃)	1 7 5 0 0 0	2 6 5 0 0	5 3 0 0 0	6 3 0 0 0	6 2 0 0 0	4 1 0 0 0
NCO 含量 (%)	0	0	0	0	0	0
直 後	白色液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体
性 状						

表 1 2

	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
合成物 X					
粘度 (23℃, mPa · S)					
1 週間後(40 ℃)	1 2 0 0 0 0	2 8 0 0 0	1 7 5 0 0 0	1 5 0 0 0 0	5 8 0 0 0
2 週間後(40 ℃)	1 2 5 0 0 0	3 2 0 0 0	1 7 6 0 0 0	1 6 0 0 0 0	6 2 0 0 0
NCO 含量 (%)	0	0	0	0	0
直 後	無色透明液体	無色透明液体	白色液体	白色液体	白色液体
性 状					

表 13

	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	実施例66
ブレミノール4010	100	100	100	100	100	100
合成物 (Q-1)	14	13	15	13	17	15
(Q-2)						
(Q-3)						
(Q-4)						
(Q-5)						
(Q-6)						
合成物 Y	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6
粘度 (23℃, mPa・S)						
1週間後(40℃)	10000	11000	35000	20000	25000	18000
2週間後(40℃)	10500	11500	37000	20500	27000	18500
NCO含量 (%)	0	0	0	0	0	0
直 後	無色透明液体	無色透明液体	黄色透明液体	無色透明液体	黄色透明液体	黄色透明液体
性 状						

表 14

	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72
ブレミノール4010	100	100	100	100	100	100
合成物 (Q-7)	11	10	11	9	15	12
(Q-8)						
(Q-9)						
(Q-10)						
(Q-11)						
(Q-12)						
合成物 Y	Y-7	Y-8	Y-9	Y-10	Y-11	Y-12
粘度 (23℃, mPa・S)						
1 週間後 (40℃)	45000	10000	40000	26000	15000	12000
2 週間後 (40℃)	47500	10500	43000	28000	16000	13000
NCO 含量 (%)						
直 後	0	0	0	0	0	0
性 状	黄色透明液体	黄色透明液体	黄色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	白色液体

表 15

	実施例73	実施例74	実施例75	実施例76	実施例77	実施例78
ブレミノール4010	100	100	100	100	100	100
合成物 (Ω-13)	19	8	7	8	11	10
(Ω-14)						
(Ω-15)						
(Ω-16)						
(Ω-17)						
(Ω-18)						
合成物 Y	Y-13	Y-14	Y-15	Y-16	Y-17	Y-18
粘度 (23℃, mPa・S)						
1 週間後 (40℃)	20000	38000	85000	44000	33000	24000
2 週間後 (40℃)	21000	40000	87000	45000	35000	24500
NCO 含量 (%)	0	0	0	0	0	0
直 後	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	黄色透明液体	無色透明液体
性 状						

表 16

	実施例79	実施例80	実施例81	実施例82	実施例83	実施例84
ブレミノール4010	100	100	100	100	100	100
合成物 (Q-19)	11					
(Q-20)		12	14			
(Q-21)				9		
(Q-22)					12	
(Q-23)						8
(Q-24)						
合成物Y	Y-19	Y-20	Y-21	Y-22	Y-23	Y-24
粘度 (23℃, mPa・S)						
1週間後(40℃)	15000	19000	60000	58000	85000	32000
2週間後(40℃)	15000	20500	61000	59000	87000	32050
NCO含量 (%)	0	0	0	0	0	0
直 後	黄色透明液体	黄色透明液体	無色透明液体	黄色透明液体	無色透明液体	無色透明液体
性 状						

表 17

	実施例85	実施例86	実施例87	実施例88	実施例89	実施例90
ブレミノール4010	100	100	100	100	100	100
合成物 (Q-25) (Q-26) (Q-27) (Q-28) (Q-29) (Q-31)	6	10	32	27	24	17
合成物 Y	Y-25	Y-26	Y-27	Y-28	Y-29	Y-30
粘度 (23℃, mPa・S)						
1 週間後 (40℃)	47000	16000	55000	24000	34000	16000
2 週間後 (40℃)	47000	16500	56000	25000	38000	17000
NCO 含量 (%)	0	0	0	0	0	0
直 後	黄色透明液体	黄色透明液体	黄色透明液体	黄色透明液体	黄色透明液体	黄色透明液体
性 状						

表 18

	実施例91	実施例92	実施例93	実施例94	実施例95	実施例96
ブレミノール4010	100	100	100	100	100	100
合成物 (Q-32)	16	5	6	6	8	7
(Q-33)						
(Q-34)						
(Q-35)						
(Q-36)						
(Q-37)						
合成物 Y	Y-31	Y-32	Y-33	Y-34	Y-35	Y-36
粘度 (23℃, mPa·S)						
1 週間後 (40℃)	31000	19000	35000	26000	12000	14000
2 週間後 (40℃)	33000	20000	35500	28000	13000	16000
NCO 含量 (%)	0	0	0	0	0	0
直 後	黄色透明液体	黄色透明液体	黄色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体
性 状						

表 19

	実施例97	実施例98	実施例99	実施例100	実施例101	実施例102
ブレミノール4010	100	100	100	100	100	100
合成物 (Q-38)	7	5	6	6	8	7
(Q-39)						
(Q-40)						
(Q-41)						
(Q-43)						
(Q-45)						
合成物 Y	Y-37	Y-38	Y-39	Y-40	Y-41	Y-42
粘度 (23℃, mPa・S)						
1 週間後 (40℃)	46000	17000	35000	68000	65000	50000
2 週間後 (40℃)	47000	18500	37000	70000	67000	55000
NCO 含量 (%)	0	0	0	0	0	0
直 後	黄色透明液体	黄色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体
性 状						

表 2 0

	実施例103	実施例104	実施例105
ブレミノール4010	100	100	100
合成物Y	Y-43		
粘度 (23℃, mPa・S)			
1 週間後(40 ℃)	65000	110000	150000
2 週間後(40 ℃)	70000	120000	155000
NCO含量 (%)			
直 後	0	0	0
性 状	無色透明液体	白色液体	白色液体

請 求 の 範 囲

1. (1) その基中に一級アミノ基、二級アミノ基、アクリロイル基、ヒドロキシ基、エポキシ基又はメルカプト基から選ばれる基を1個以上有する有機基(I)を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物(化合物(a))及びジルコアルミネート化合物から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物と、有機基(I)若しくはジルコアルミネート化合物と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る有機化合物(化合物(b))の1種若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その1分子内に2個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、該加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物(合成物A)を合成する工程、

(2) ポリオール化合物(化合物(c))、ポリチオール化合物(化合物(c-1))及び下記工程(4)で得られる合成物Cから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物とポリイソシアネート化合物(化合物(d))及びポリイソチオシアネート(化合物(d-1))から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物とを反応させて、その末端にイソシアネート基及び/又はイソチオシアネート基を4重量%以下含有する(チオ)ウレタ

ンプレポリマー（合成物 B）を合成する工程並びに

（３）上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 A が 0.5 当量以上となる割合で、上記合成物 A と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

（４）その分子末端にアミノ基、アクリロキシ基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる基（II）を 1 個以上有し、数平均分子量が 100 ～ 25000 の化合物（化合物（e））と、基（II）と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る化合物（化合物（f））を反応させて、その分子末端に 0.2 個以上の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、数平均分子量が 100 ～ 25000 の化合物（合成物 C）を合成する工程。

2. 上記合成物 B と、上記合成物 A、その基中に一級アミノ基、二級アミノ基、ヒドロキシ基及び／又はメルカプト基を有する有機基（III）を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接 1 ～ 10 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（g））、ジルコアルミネート化合物及びイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応し得る有機基を有する化合物（化合物（h））から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を、上記合成物 A 及び該 1 種若しくは 2 種以上の化合物の総量が上記合

成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して 0.5 当量以上となる割合で同時又は逐次的に反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

3. 上記化合物 (a) は上記有機基 (I) が 1 個の一級アミノ基を有する基である化合物 (化合物 (a-1)) であり、上記化合物 (b) は α , β -不飽和カルボニル化合物又は α , β -不飽和ニトリル化合物 (化合物 (i)) である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

4. 上記化合物 (a) は上記有機基 (I) が 2 個以上の一級若しくは二級アミノ基、又は 1 個以上の一級及び二級アミノ基を有する基である化合物 (化合物 (a-2)) であり、上記化合物 (b) は上記化合物 (i)、2 個以上のイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を有する化合物 (化合物 (j)) と分子中にイソシアネート基又はイソチオシアネート基と反応し得る 1~2 個の活性水素を有する化合物 (化合物 (k)) とを反応させて得たその分子中に 2 個未満のイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を持つ化合物 (化合物 (l)) 又はモノイソシアネート化合物若しくはモノイソチオシアネート化合物 (化合物 (m)) である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

5. 上記化合物 (k) は、モノアルコール、モノ一級アミン、モノ二級アミン、モノアミド化合物、モノマロニ

ル化合物、モノカルボン酸及びモノチオールから選ばれる化合物である請求の範囲第4項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

6. 上記化合物(a)は上記有機基(I)がアクリロイル基を有する基である化合物(化合物(a-3))であり、上記化合物(b)はモノ一級アミン化合物(化合物(n))又は2個以上の一級若しくは二級アミノ基、又は1個以上の一級及び二級アミノ基を有する化合物(化合物(o))である請求の範囲第1項又は第2項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

7. 上記珪素化合物(a)は上記有機基(I)がエポキシ基を有する基である化合物(化合物(a-4))であり、上記化合物(b)は活性水素を0.2個以上含有する化合物(化合物(p))である請求の範囲第1項又は第2項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

8. 上記化合物(a)は上記有機基(I)がメルカプト基を有する基である化合物(化合物(a-5))又はアミノ基を有する基である化合物(化合物(a-2))であり、上記化合物(b)は1個以上のエポキシ基を有する化合物、ヒドロキシ基含有アクリレート、ヒドロキシ基含有マレイミド、1個以上のアリル基と1個のヒドロキシ基を含有する化合物(化合物(q))、1個以上のエポキシ基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物(化合物

(r)) 又はジルコアルミネート化合物である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

9. 上記化合物 (a) は上記有機基 (I) がヒドロキシ基を有する基である化合物 (化合物 (a - 6)) であり、上記化合物 (b) は上記化合物 (1) 又は上記化合物 (m) である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

10. (1) 上記化合物 (a - 3) 及び上記化合物 (n) 若しくは上記化合物 (o) を反応させた後、上記化合物 (i) 、上記化合物 (1) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させて、その 1 分子内に 2 個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、上記加水分解性基が直接 1 ~ 10 個の珪素原子に結合した化合物 (合成物 D) を合成する工程、

(2) 上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 D が 0.5 当量以上となる割合で、上記合成物 D と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

11. (1) 上記化合物 (a - 4) 及び上記化合物 (p) を反応させた後、上記化合物 (i) 、上記化合物 (1) 又は上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その 1 分子内に 2 個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、上

記加水分解性基が直接 1 ～ 10 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（合成物 E）を合成する工程、

（2）上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 E が 0.5 当量以上となる割合で、上記合成物 E と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

12. （1）上記化合物（a-5）及び／又は上記化合物（a-2）並びに上記（q）、上記化合物（r）又はジルコアルミネート化合物を反応させた後、上記化合物（i）、上記化合物（1）及び上記化合物（m）から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その 1 分子内に 2 個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、上記加水分解性基が直接 1 ～ 10 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（合成物 F）を合成する工程、

（2）上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 F が 0.5 当量以上となる割合で、上記合成物 F と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

13. 上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対してその基中に 1 個のヒドロキシ基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接チタン原子に

結合した化合物（化合物（s））が1当量以上となる割合で、上記化合物（s）と上記合成物Bを反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

14. (1) 1個を超えるヒドロキシ基及び1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（化合物（t））と上記化合物（1）及び上記化合物（m）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その1分子内に2個未満のヒドロキシ基を有し、（メタ）アクリロイル基を1個以上有する化合物（合成物G）を合成する工程、

(2) 上記合成物Bと、合成物Bのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して0.1～5当量の範囲の1個のヒドロキシ基及び1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（化合物（t-1））若しくは上記合成物G、又は0.1～5当量の範囲の上記化合物（t-1）若しくは上記合成物G及び0.2当量以上の上記合成物Aを反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

15. (1) 1個を超えるヒドロキシ基及び1個以上のエポキシ基を有する化合物（化合物（u））と上記化合物（1）及び上記化合物（m）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その1分子内に2個未満のヒドロキシ基を有し、エポキシ基を1個以上有する化合物（合成物H）を合成する工程、

(2) 上記合成物Bと、合成物Bのフリーのイソシア

ネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して0.1～5当量の範囲の1個のヒドロキシ基及び1個以上のエポキシ基を有する化合物（化合物（u-1））若しくは上記合成物H、又は0.1～5当量の範囲の上記化合物（u-1）若しくは上記合成物H及び0.9当量以下の上記合成物Hを反応させた後、上記化合物（u-1）若しくは上記合成物Hのエポキシ基に対して6当量未満の上記合成物Aと反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

16. (1) その分子中に2個以上のエポキシ基又はアクリロイル基を有する化合物（化合物（v））と、化合物（v）に対して0.5～2当量のその基中に一級アミノ基、二級アミノ基及びメルカプト基から選ばれる基を1個以上有する有機基（VI）を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（w））又はジルコアルミネート化合物とを反応させた後、上記化合物（i）、上記化合物（1）又は上記化合物（m）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的にを反応させて、その1分子中に2個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、該加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物（合成物I）を合成する工程、

(2) 上記合成物Bのフリーのイソシアネート基及び

／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 I が 0.5 当量以上となる割合で、上記合成物 I と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

17. (1) 1 個を超えるイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基と反応する基と 1 個以上のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を有する化合物(化合物(x))と上記化合物(i)、上記化合物(1)及び上記化合物(m)から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させて、その 1 分子中に 2 個未満のヒドロキシ基若しくはアミノ基を有し、1 個以上のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を有する化合物(合成物 J)を合成する工程、

(2) 上記合成物 B と、合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して 0.1 ~ 5 当量の範囲の 1 個のイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基と反応する基と 1 個以上のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を有する化合物(化合物(x-1))若しくは上記合成物 J、又は 0.1 ~ 5 当量の範囲の上記化合物(x-1)若しくは上記合成物 J 及び 0.9 当量以下の上記合成物 A を反応させた後、上記化合物(x-1)若しくは上記合成物 J に対して 6 当量未満の上記合成物 A と反応させて反応生成物(合成物 K)を合成し、更に合

成物 K を硬化剤にて硬化させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

18. (1) 上記化合物 (c)、上記化合物 (c-1) 及び上記合成物 C から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物の存在下、(メタ) アクリロイル基含有モノマー、ヒドロキシ基含有 (メタ) アクリレート及び／又は少なくとも (メタ) アクリロイル基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接 1 ～ 10 個の珪素原子に結合した珪素化合物 (化合物 (y)) を重合して重合物 (合成物 L) を得る工程、

(2) 合成物 L と上記化合物 (d) 及び上記化合物 (d-1) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を反応させて、その末端にイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を 4 重量 % 以下含有する (チオ) ウレタンプレポリマー (合成物 M) を合成する工程並びに

(3) 上記合成物 M のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して請求の範囲第 1 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項、第 8 項若しくは第 9 項に記載の上記合成物 A、上記合成物 D、上記合成物 E、上記合成物 F、上記合成物 I、上記化合物 (a-1)、上記化合物 (a-2)、上記化合物 (g)、上記化合物 (h)、上記化合物 (k)、上記化合物 (o)、上記化合物 (p)、上記化合物 (q)、上記化合物

(s)、上記化合物(t)、上記化合物(t-1)、上記化合物(u)及び上記化合物(u-1)から選ばれる1種又は2種以上の合成物若しくは化合物を0.5当量以上となる割合で、上記1種又は2種以上の合成物若しくは化合物と上記合成物Mとを同時又は逐次的に反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

19. 上記合成物B又は上記合成物Mと、上記合成物D、上記合成物E、上記合成物F、上記合成物I、上記化合物(a-1)、上記化合物(a-2)、上記化合物(g)、上記化合物(h)、上記化合物(k)、上記化合物(o)、上記化合物(p)、上記化合物(q)、上記化合物(s)、上記化合物(t)、上記化合物(t-1)、上記化合物(u)及び上記化合物(u-1)から選ばれる1種又は2種以上の合成物若しくは化合物を、上記合成物A及び上記1種又は2種以上の合成物若しくは化合物の総量が上記合成物B又は上記合成物Mのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して0.5当量以上となる割合で同時又は逐次的に反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

20. 上記合成物B又は上記合成物Mと、上記合成物B又は上記合成物Mのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して1当量未満の末端にメルカプト基を有する有機基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直

接 1 個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（z））又はジルコアルミネート化合物を反応させた後、請求の範囲第 1 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項、第 8 項若しくは第 9 項に記載の上記合成物 A、上記合成物 D、上記合成物 E、上記合成物 F、上記合成物 I、上記化合物（a-1）、上記化合物（a-2）、上記化合物（g）（メルカプト基を有する化合物は除く）、上記化合物（h）（メルカプト基を有する化合物は除く）、上記化合物（k）、上記化合物（o）、上記化合物（p）、上記化合物（q）、上記化合物（s）、上記化合物（t）、上記化合物（t-1）、上記化合物（u）及び上記化合物（u-1）及びジルコアルミネート化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上の合成物若しくは化合物を上記イソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記化合物（z）又はジルコアルミネート化合物との総量が 0.5 当量以上となる割合で用いて反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

21. (1) その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応し得る 1 個以上の活性水素を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接 1～10 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（ab））又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物（l）、上記化合物（m）及び上記化合物（i）から選ばれる 1 種

若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応する2個未満の活性水素を有し、該加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物（合成物N）を合成する工程、

（2）合成物Nと、上記化合物（j）又は上記化合物（j）及び上記化合物（k）とを反応させて得たその分子中に1.1個以上のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基を持つ化合物（化合物（bb））とを反応させて、その分子中に2個未満のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基を有し、該加水分解性基が直接1個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物に結合した珪素化合物（合成物O）を合成する工程及び

（3）合成物Oと、上記化合物（c）、上記化合物（c-1）、その分子中に一級アミノ基若しくは二級アミノ基を1個以上有する化合物（化合物（cb））、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

22. 上記化合物（ab）は一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基及びヒドロキシ基から選ばれる基を1個以上有する化合物であり、上記化合物（k）はモノアルコール、モノ一級アミン、モノ二級アミン、モノマロ

ニル化合物、モノカルボン酸、モノチオール及びモノアミド化合物から選ばれる化合物であることを特徴とする請求の範囲第21項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

23. (1) その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応し得る1個以上の活性水素を有し、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びエチニレン基から選ばれる有機基(VII)を1個以上有する化合物(db)と、上記化合物(1)、上記化合物(m)及び上記化合物(i)から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応する2個未満の活性水素を有し、有機基(VII)を1個以上有する化合物(合成物P)を合成する工程、

(2) 合成物Pと、上記化合物(j)又は上記化合物(bb)とを反応させて、その分子中に2個未満のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基を有し、上記有機基(VII)を1個以上有する化合物(合成物Q)を合成する工程及び

(3) 合成物Qと、上記化合物(c)、上記化合物(c-1)、上記化合物(cb)、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

24. 上記化合物(db)は、ヒドロキシ基を1個以上

有し、エポキシ基を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第23項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

25. 上記化合物(d b)はヒドロキシ基又はカルボキシ基を1個以上有し、(メタ)アクリロキシ基を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第23項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

26. 上記化合物(d b)は一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びカルボキシ基から選ばれる基を1個以上有し、ビニル基又はエチニレン基を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第23項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

27. (1) その基中にアクリロイル基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる基を1個以上含有する有機基(VIII)を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシシム基から選ばれる加水分解性基が直接1個以上の珪素原子に結合した珪素化合物(化合物(e b))又はジルコアルミネート化合物と、有機基(VIII)と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る化合物(化合物(f b))とを反応させるか、該化合物(f b)とを反応させた後、上記化合物(1)、上記化合物(m)及び上記化合物(i)から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その分子中に2個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、該加水分解性基が直接1個以上の珪素原子に結

合した珪素化合物又はジルコアルミネート反応生成物（合成物 R）を合成する工程、

（2）合成物 R と、上記化合物（j）又は上記化合物（bb）とを反応させて、その分子中に 2 個未満のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基を有し、該加水分解性基の 1 個以上が直接珪素原子に結合した珪素化合物（合成物 S）を合成する工程及び

（3）合成物 S と、上記化合物（c）、上記化合物（c-1）、上記化合物（cb）、上記合成物 C 及び上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

28. 上記化合物（eb）は上記有機基（VIII）がアクリロキシ基を 1 個以上含有する基からなる化合物であり、上記化合物（fb）は一級アミノ基及び二級アミノ基から選ばれる基を 1 個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第 26 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

29. 上記化合物（eb）は上記有機基（VIII）がエポキシ基を 1 個以上含有する基からなる化合物であり、上記化合物（fb）はエポキシ基と反応する活性水素を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第 27 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

30. 上記化合物（eb）は上記有機基（VIII）がメルカプト基を 1 個以上含有する基からなる化合物であり、上

記化合物（f b）はエポキシ基を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第27項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

31. (1) その基中にアクリロキシ基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる基を1個以上含有する有機基（IX）を有し、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基及びエチニレン基から選ばれる有機基（X）を1個以上有する化合物（化合物（g b））と、有機基（IX）と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る化合物（化合物（h b））とを反応させるか、該化合物（h b）とを反応させた後、上記化合物（1）、上記化合物（m）及び上記化合物（i）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その分子中に2個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、有機基（X）を1個以上有する化合物（合成物T）を合成する工程、

（2）合成物Tと、上記化合物（j）又は上記化合物（b b）とを反応させて、その分子中に2個未満のイソシアネート基を有し、上記有機基（X）を1個以上有する化合物（合成物U）を合成する工程及び

（3）合成物Uと、上記化合物（c）、上記化合物（c-1）、上記化合物（c b）、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

32. 上記化合物 (g b) は上記有機基 (IX) がエポキシ基を2個以上含有する基からなる化合物であり、上記化合物 (h b) はモノチオール化合物又はモノ二級アミノ化合物であることを特徴とする請求の範囲第31項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

33. 上記化合物 (g b) は上記有機基 (IX) がアクリロイル基を1個以上含有する基からなり、(メタ)アクリロイル基を1個以上有する化合物であり、上記化合物 (h b) は一級アミノ基を1個有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第31項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

34. 上記化合物 (g b) は上記有機基 (IX) がエポキシ基を1個以上含有する基からなり、(メタ)アクリロイル基を1個以上有する化合物であり、上記化合物 (h b) はエポキシ基と反応する活性水素を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第31項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

35. 上記化合物 (g b) は上記有機基 (IX) がアクリロイル基を1個以上含有する基からなり、ビニル基を1個以上有する化合物であり、上記化合物 (h b) は一級アミノ基を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第31項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

36. 上記化合物 (g b) は上記有機基 (IX) がメルカプト基を1個以上含有する基からなり、ビニル基を1個以

上有する化合物であり、上記化合物（h b）はエポキシ基を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第31項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

37. (1) その分子中に一級アミノ基、二級アミノ基、ヒドロキシ基及びメルカプト基から選ばれる基(XI)を1個有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（i b））又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物（j）又は上記化合物（b b）とを反応させて、その分子中に2個未満のイソシアネート基を有し、該加水分解性基が直接1個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物（合成物V）を合成する工程及び

(2) 合成物Vと、上記化合物（c）、上記化合物（c-1）、上記化合物（c b）、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

38. (1) その分子中に一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びカルボキシル基から選ばれる基(XII)を1個有し、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基及びエチニレン基から選ばれる有機基(XIII)を1個以上有する化合物（化合物（j b））と、上記化合物（j）又は上記化合物（b b）とを反

応させて、その分子中に 2 個未満のイソシアネート基を有し、上記有機基 (XIII) を 1 個以上有する化合物 (合成物 W) を合成する工程及び

(2) 合成物 W と、上記化合物 (c)、上記化合物 (c-1)、上記化合物 (cb)、上記合成物 C 及び上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

39. 上記化合物 (jb) はヒドロキシ基を 1 個有し、エポキシ基、(メタ) アクリロイル基、ビニル基又はエチニレン基を 1 個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第 38 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

40. 上記化合物 (jb) は一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基及びカルボキシ基から選ばれる基を 1 個有し、ビニル基又はエチニレン基を 1 個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第 38 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

41. 上記合成物 O、上記合成物 Q、上記合成物 S、上記合成物 U、上記合成物 V 又は上記合成物 W (これらをグループ 1 という) と、上記化合物 (c)、上記化合物 (cb)、上記合成物 C 及び上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物 (これらをグループ 2 という) とを、グループ 1 がグループ 2 のヒドロキシ基、メルカプト基、一級アミノ基又は二級アミノ

基に対して 0.01 ~ 5 当量の範囲で反応させることを特徴とする請求の範囲第 21 項ないし第 40 項のいずれかに記載のウレタン系樹脂の製造方法。

42. 上記合成物 O、上記合成物 Q、上記合成物 S、上記合成物 U、上記合成物 V 及び上記合成物 W の群から選ばれる複数の合成物（これらをグループ 3 という）と、上記グループ 2 とを、グループ 3 がグループ 2 のヒドロキシ基、メルカプト基、一級アミノ基又は二級アミノ基に対して 0.01 ~ 5 当量の範囲で反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

43. 上記グループ 3 が上記合成物 O、上記合成物 S 及び上記合成物 V から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の合成物（これらをグループ 4 という）と、上記合成物 Q、上記合成物 U 及び上記合成物 W から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の合成物（これらをグループ 5 という）との組み合わせからなることを特徴とする請求の範囲第 42 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

44. 請求の範囲第 23 項、第 31 項又は第 39 項記載の方法で得られるウレタン系樹脂と、エポキシ基、アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基と反応し得る有機基 (XIV) を有する珪素化合物、該有機基 (XIV) を有するチタン化合物又はジルコアルミネート化合物とを反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

45. 請求の範囲第 23 項、第 31 項又は第 39 項記載

の方法で得られるウレタン系樹脂と、エポキシ基若しくはアクリロイル基と反応し得る有機基を有し、上記有機基(X)を1個以上有する化合物とを反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

46. 請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂及び該樹脂の硬化触媒を含有してなるウレタン系樹脂組成物。

47. 請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂、変成シリコン樹脂、該ウレタン系樹脂の硬化触媒及び変成シリコン樹脂の硬化触媒を含有してなるウレタン系樹脂組成物。

48. 請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂及び変成シリコン樹脂の存在下、(メタ)アクリロイル基含有モノマーを重合させて得られる反応生成物又は(メタ)アクリルシラン化合物若しくはメルカプト基を有する化合物を存在させて該(メタ)アクリロイル基含有モノマーを重合させて得られる反応生成物並びに該樹脂の硬化触媒を含有してなるウレタン系樹脂組成物。

49. (1) 請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれ、該加水分解性基及び珪素原子、チタン原子又はジルコニ

ウム原子とアルミニウム原子を有する樹脂から選ばれる
1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂、

(2) エポキシ樹脂、

(3) ケチミン化合物並びに

(4) 上記樹脂(1)の硬化触媒を含有してなるウレタン系樹脂組成物。

50. (1) 変成シリコーン樹脂及び／又は請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂、

(2) エポキシ樹脂及び請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれ、エポキシ基を有する樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂、

(3) ケチミン化合物並びに

(4) 上記変成シリコーン樹脂の硬化触媒及び／又は請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂の硬化触媒を含有してなるウレタン系樹脂組成物。

51. (1) 請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれ、該加水分解性基及び珪素原子、チタン原子又はジルコニウム原子とアルミニウム原子を有する樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂及びエポキシ樹脂

脂の硬化触媒を含有するA液並びに

(2) エポキシ樹脂及び上記(1)ウレタン樹脂の硬化触媒を含有するB液とからなるウレタン系樹脂組成物。

52. (1) 変成シリコーン樹脂及び／又は請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれ、該加水分解性基及び珪素原子、チタン原子又はジルコニウム原子とアルミニウム原子を有する樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂及びエポキシ樹脂の硬化触媒を含有するA液並びに

(2) 請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれ、エポキシ基を有するウレタン樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂及び上記(1)変成シリコーン樹脂の硬化触媒を含有するB液とからなるウレタン系樹脂組成物。

53. (1) 請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂、(メタ)アクリロイル基含有モノマー及び該モノマーの重合開始剤若しくは重合促進剤(下記(2)が重合促進剤の場合は、重合開始剤)を含有するA液並びに

(2) (メタ)アクリロイル基含有モノマー、該モノマーの重合促進剤若しくは重合開始剤(上記(1)が重合開始剤の場合は、重合促進剤)及び上記(1)のウレタ

ン系樹脂の硬化触媒を含有するB液とからなるウレタン系樹脂組成物。

54. (1) 上記変成シリコーン樹脂、(メタ)アクリロイル基含有モノマー、下記(2)のウレタン系樹脂の硬化触媒及び該モノマーの重合開始剤若しくは重合促進剤(下記(2)が重合促進剤の場合は重合開始剤、重合開始剤の場合は重合促進剤)を含有するA液並びに

(2) 請求の範囲第1項ないし第45項のいずれかに記載の方法で得られるウレタン系樹脂から選ばれる1種若しくは2種以上のウレタン系樹脂、(メタ)アクリロイル基含有モノマー、該モノマーの重合促進剤若しくは重合開始剤(上記(1)が重合開始剤の場合は重合促進剤、重合促進剤の場合は重合開始剤)及び(1)の上記変成シリコーン樹脂の硬化触媒を含有するB液とからなるウレタン系樹脂組成物。

補正書の請求の範囲

[1998年11月3日(03.11.98)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
46-54は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。(22頁)]

1. (1) その基中に一級アミノ基、二級アミノ基、アクリロイル基、ヒドロキシ基、エポキシ基又はメルカプト基から選ばれる基を1個以上有する有機基(I)を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物(化合物(a))及びジルコアルミネート化合物から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物と、有機基(I)若しくはジルコアルミネート化合物と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る有機化合物(化合物(b))の1種若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その1分子内に2個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、該加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物(合成物A)を合成する工程、
(2) ポリオール化合物(化合物(c))、ポリチオール化合物(化合物(c-1))及び下記工程(4)で得られる合成物Cから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物とポリイソシアネート化合物(化合物(d))及びポリイソチオシアネート(化合物(d-1))から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物とを反応させて、その末端にイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を4重量%以下含有する(チオ)ウレタ

ンプレポリマー（合成物 B）を合成する工程並びに

（3）上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 A が 0.5 当量以上となる割合で、上記合成物 A と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

（4）その分子末端にアミノ基、アクリロキシ基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる基（II）を 1 個以上有し、数平均分子量が 100 ～ 25000 の化合物（化合物（e））と、基（II）と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る化合物（化合物（f））を反応させて、その分子末端に 0.2 個以上の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、数平均分子量が 100 ～ 25000 の化合物（合成物 C）を合成する工程。

2. 上記合成物 B と、上記合成物 A、その基中に一級アミノ基、二級アミノ基、ヒドロキシ基及び／又はメルカプト基を有する有機基（III）を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接 1 ～ 10 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（g））、ジルコアルミネート化合物及びイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応し得る有機基を有する化合物（化合物（h））から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を、上記合成物 A 及び該 1 種若しくは 2 種以上の化合物の総量が上記合

成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して 0.5 当量以上となる割合で同時又は逐次的に反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

3. 上記化合物 (a) は上記有機基 (I) が 1 個の一級アミノ基を有する基である化合物 (化合物 (a-1)) であり、上記化合物 (b) は α , β -不飽和カルボニル化合物又は α , β -不飽和ニトリル化合物 (化合物 (i)) である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

4. 上記化合物 (a) は上記有機基 (I) が 2 個以上の一級若しくは二級アミノ基、又は 1 個以上の一級及び二級アミノ基を有する基である化合物 (化合物 (a-2)) であり、上記化合物 (b) は上記化合物 (i)、2 個以上のイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を有する化合物 (化合物 (j)) と分子中にイソシアネート基又はイソチオシアネート基と反応し得る 1~2 個の活性水素を有する化合物 (化合物 (k)) とを反応させて得たその分子中に 2 個未満のイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を持つ化合物 (化合物 (l)) 又はモノイソシアネート化合物若しくはモノイソチオシアネート化合物 (化合物 (m)) である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

5. 上記化合物 (k) は、モノアルコール、モノ一級アミン、モノ二級アミン、モノアミド化合物、モノマロニ

ル化合物、モノカルボン酸及びモノチオールから選ばれる化合物である請求の範囲第4項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

6. 上記化合物(a)は上記有機基(I)がアクリロイル基を有する基である化合物(化合物(a-3))であり、上記化合物(b)はモノ一級アミン化合物(化合物(n))又は2個以上の一級若しくは二級アミノ基、又は1個以上の一級及び二級アミノ基を有する化合物(化合物(o))である請求の範囲第1項又は第2項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

7. 上記珪素化合物(a)は上記有機基(I)がエポキシ基を有する基である化合物(化合物(a-4))であり、上記化合物(b)は活性水素を0.2個以上含有する化合物(化合物(p))である請求の範囲第1項又は第2項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

8. 上記化合物(a)は上記有機基(I)がメルカプト基を有する基である化合物(化合物(a-5))又はアミノ基を有する基である化合物(化合物(a-2))であり、上記化合物(b)は1個以上のエポキシ基を有する化合物、ヒドロキシ基含有アクリレート、ヒドロキシ基含有マレイミド、1個以上のアリル基と1個のヒドロキシ基を含有する化合物(化合物(q))、1個以上のエポキシ基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物(化合物

(r)) 又はジルコアルミネート化合物である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

9. 上記化合物 (a) は上記有機基 (I) がヒドロキシ基を有する基である化合物 (化合物 (a - 6)) であり、上記化合物 (b) は上記化合物 (1) 又は上記化合物 (m) である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

10. (1) 上記化合物 (a - 3) 及び上記化合物 (n) 若しくは上記化合物 (o) を反応させた後、上記化合物 (i) 、上記化合物 (1) 及び上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させて、その 1 分子内に 2 個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、上記加水分解性基が直接 1 ～ 10 個の珪素原子に結合した化合物 (合成物 D) を合成する工程、

(2) 上記合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 D が 0.5 当量以上となる割合で、上記合成物 D と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

11. (1) 上記化合物 (a - 4) 及び上記化合物 (p) を反応させた後、上記化合物 (i) 、上記化合物 (1) 又は上記化合物 (m) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その 1 分子内に 2 個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、上

記加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（合成物E）を合成する工程、

（2）上記合成物Bのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物Eが0.5

当量以上となる割合で、上記合成物Eと上記合成物Bを反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

12. （1）上記化合物（a-5）及び／又は上記化合物（a-2）並びに上記（q）、上記化合物（r）又はジルコアルミネート化合物を反応させた後、上記化合物（i）、上記化合物（l）及び上記化合物（m）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その1分子内に2個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、上記加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（合成物F）を合成する工程、

（2）上記合成物Bのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物Fが0.5

当量以上となる割合で、上記合成物Fと上記合成物Bを反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

13. 上記合成物Bのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対してその基中に1個のヒドロキシ基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接チタン原子に

結合した化合物（化合物（s））が1当量以上となる割合で、上記化合物（s）と上記合成物Bを反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

14. (1) 1個を超えるヒドロキシ基及び1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（化合物（t））と上記化合物（1）及び上記化合物（m）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その1分子内に2個未満のヒドロキシ基を有し、（メタ）アクリロイル基を1個以上有する化合物（合成物G）を合成する工程、

(2) 上記合成物Bと、合成物Bのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して0.1～5当量の範囲の1個のヒドロキシ基及び1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（化合物（t-1））若しくは上記合成物G、又は0.1～5当量の範囲の上記化合物（t-1）若しくは上記合成物G及び0.2当量以上の上記合成物Aを反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

15. (1) 1個を超えるヒドロキシ基及び1個以上のエポキシ基を有する化合物（化合物（u））と上記化合物（1）及び上記化合物（m）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させ、その1分子内に2個未満のヒドロキシ基を有し、エポキシ基を1個以上有する化合物（合成物H）を合成する工程、

(2) 上記合成物Bと、合成物Bのフリーのイソシア

ネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して0.1～5当量の範囲の1個のヒドロキシ基及び1個以上のエポキシ基を有する化合物（化合物（u-1））若しくは上記合成物H、又は0.1～5当量の範囲の上記化合物（u-1）若しくは上記合成物H及び0.9当量以下の上記合成物Hを反応させた後、上記化合物（u-1）若しくは上記合成物Hのエポキシ基に対して6当量未満の上記合成物Aと反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

16. (1) その分子中に2個以上のエポキシ基又はアクリロイル基を有する化合物（化合物（v））と、化合物（v）に対して0.5～2当量のその基中に一級アミノ基、二級アミノ基及びメルカプト基から選ばれる基を1個以上有する有機基（VI）を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（w））又はジルコアルミネート化合物とを反応させた後、上記化合物（i）、上記化合物（1）又は上記化合物（m）から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を同時又は逐次的にを反応させて、その1分子中に2個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、該加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物（合成物I）を合成する工程、

(2) 上記合成物Bのフリーのイソシアネート基及び

／又はイソチオシアネート基に対して上記合成物 I が 0.5 当量以上となる割合で、上記合成物 I と上記合成物 B を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

17. (1) 1 個を超えるイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基と反応する基と 1 個以上のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を有する化合物(化合物(x))と上記化合物(i)、上記化合物(1)及び上記化合物(m)から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を同時又は逐次的に反応させて、その 1 分子中に 2 個未満のヒドロキシ基若しくはアミノ基を有し、1 個以上のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を有する化合物(合成物 J)を合成する工程、

(2) 上記合成物 B と、合成物 B のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して 0.1 ~ 5 当量の範囲の 1 個のイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基と反応する基と 1 個以上のエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基を有する化合物(化合物(x-1))若しくは上記合成物 J、又は 0.1 ~ 5 当量の範囲の上記化合物(x-1)若しくは上記合成物 J 及び 0.9 当量以下の上記合成物 A を反応させた後、上記化合物(x-1)若しくは上記合成物 J に対して 6 当量未満の上記合成物 A と反応させて反応生成物(合成物 K)を合成し、更に合

成物 K を硬化剤にて硬化させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

18. (1) 上記化合物 (c)、上記化合物 (c-1) 及び上記合成物 C から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物の存在下、(メタ)アクリロイル基含有モノマー、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート及び／又は少なくとも(メタ)アクリロイル基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接 1～10 個の珪素原子に結合した珪素化合物(化合物(y))を重合して重合物(合成物 L)を得る工程、

(2) 合成物 L と上記化合物 (d) 及び上記化合物 (d-1) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物を反応させて、その末端にイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基を 4 重量%以下含有する(チオ)ウレタンプレポリマー(合成物 M)を合成する工程並びに

(3) 上記合成物 M のフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して請求の範囲第 1 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項、第 8 項若しくは第 9 項に記載の上記合成物 A、上記合成物 D、上記合成物 E、上記合成物 F、上記合成物 I、上記化合物 (a-1)、上記化合物 (a-2)、上記化合物 (g)、上記化合物 (h)、上記化合物 (k)、上記化合物 (o)、上記化合物 (p)、上記化合物 (q)、上記化合物

(s)、上記化合物(t)、上記化合物(t-1)、上記化合物(u)及び上記化合物(u-1)から選ばれる1種又は2種以上の合成物若しくは化合物を0.5当量以上となる割合で、上記1種又は2種以上の合成物若しくは化合物と上記合成物Mとを同時又は逐次的に反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

19. 上記合成物B又は上記合成物Mと、上記合成物D、上記合成物E、上記合成物F、上記合成物I、上記化合物(a-1)、上記化合物(a-2)、上記化合物(g)、上記化合物(h)、上記化合物(k)、上記化合物(o)、上記化合物(p)、上記化合物(q)、上記化合物(s)、上記化合物(t)、上記化合物(t-1)、上記化合物(u)及び上記化合物(u-1)から選ばれる1種又は2種以上の合成物若しくは化合物を、上記合成物A及び上記1種又は2種以上の合成物若しくは化合物の総量が上記合成物B又は上記合成物Mのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して0.5当量以上となる割合で同時又は逐次的に反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

20. 上記合成物B又は上記合成物Mと、上記合成物B又は上記合成物Mのフリーのイソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して1当量未満の末端にメルカプト基を有する有機基を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直

接 1 個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（z））又はジルコアルミネート化合物を反応させた後、請求の範囲第 1 項、第 3 項、第 4 項、第 5 項、第 6 項、第 7 項、第 8 項若しくは第 9 項に記載の上記合成物 A、上記合成物 D、上記合成物 E、上記合成物 F、上記合成物 I、上記化合物（a-1）、上記化合物（a-2）、上記化合物（g）（メルカプト基を有する化合物は除く）、上記化合物（h）（メルカプト基を有する化合物は除く）、上記化合物（k）、上記化合物（o）、上記化合物（p）、上記化合物（q）、上記化合物（s）、上記化合物（t）、上記化合物（t-1）、上記化合物（u）及び上記化合物（u-1）及びジルコアルミネート化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上の合成物若しくは化合物を上記イソシアネート基及び／又はイソチオシアネート基に対して上記化合物（z）又はジルコアルミネート化合物との総量が 0.5 当量以上となる割合で用いて反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

21. (1) その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応し得る 1 個以上の活性水素を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接 1～10 個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物（化合物（ab））又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物（l）、上記化合物（m）及び上記化合物（i）から選ばれる 1 種

若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応する2個未満の活性水素を有し、該加水分解性基が直接1～10個の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物（合成物N）を合成する工程、

（2）合成物Nと、上記化合物（j）又は上記化合物（j）及び上記化合物（k）とを反応させて得たその分子中に1.1個以上のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基を持つ化合物（化合物（bb））とを反応させて、その分子中に2個未満のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基を有し、該加水分解性基が直接1個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物に結合した珪素化合物（合成物O）を合成する工程及び

（3）合成物Oと、上記化合物（c）、上記化合物（c-1）、その分子中に一級アミノ基若しくは二級アミノ基を1個以上有する化合物（化合物（cb））、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

22. 上記化合物（ab）は一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基及びヒドロキシ基から選ばれる基を1個以上有する化合物であり、上記化合物（k）はモノアルコール、モノ一級アミン、モノ二級アミン、モノマロ

ニル化合物、モノカルボン酸、モノチオール及びモノアミド化合物から選ばれる化合物であることを特徴とする請求の範囲第21項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

23. (1) その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応し得る1個以上の活性水素有し、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びエチニレン基から選ばれる有機基(VII)を1個以上有する化合物(db)と、上記化合物(1)、上記化合物(m)及び上記化合物(i)から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その分子中にイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基と反応する2個未満の活性水素有し、有機基(VII)を1個以上有する化合物(合成物P)を合成する工程、

(2) 合成物Pと、上記化合物(j)又は上記化合物(bb)とを反応させて、その分子中に2個未満のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基を有し、上記有機基(VII)を1個以上有する化合物(合成物Q)を合成する工程及び

(3) 合成物Qと、上記化合物(c)、上記化合物(c-1)、上記化合物(cb)、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

24. 上記化合物(db)は、ヒドロキシ基を1個以上

有し、エポキシ基を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第23項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

25. 上記化合物 (d b) はヒドロキシ基又はカルボキシ基を1個以上有し、(メタ)アクリロキシ基を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第23項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

26. 上記化合物 (d b) は一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びカルボキシ基から選ばれる基を1個以上有し、ビニル基又はエチニレン基を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第23項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

27. (1) その基中にアクリロイル基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる基を1個以上含有する有機基(VIII)を有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1個以上の珪素原子に結合した珪素化合物(化合物(e b))又はジルコアルミネート化合物と、有機基(VIII)と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る化合物(化合物(f b))とを反応させるか、該化合物(f b)とを反応させた後、上記化合物(l)、上記化合物(m)及び上記化合物(i)から選ばれる1種若しくは2種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その分子中に2個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、該加水分解性基が直接1個以上の珪素原子に結

合した珪素化合物又はジルコアルミネート反応生成物（合成物 R）を合成する工程、

（2）合成物 R と、上記化合物（j）又は上記化合物（bb）とを反応させて、その分子中に 2 個未満のイソシアネート基若しくはイソチオシアネート基を有し、該加水分解性基の 1 個以上が直接珪素原子に結合した珪素化合物（合成物 S）を合成する工程及び

（3）合成物 S と、上記化合物（c）、上記化合物（c-1）、上記化合物（cb）、上記合成物 C 及び上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

28. 上記化合物（eb）は上記有機基（VIII）がアクリロキシ基を 1 個以上含有する基からなる化合物であり、上記化合物（fb）は一級アミノ基及び二級アミノ基から選ばれる基を 1 個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第 26 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

29. 上記化合物（eb）は上記有機基（VIII）がエポキシ基を 1 個以上含有する基からなる化合物であり、上記化合物（fb）はエポキシ基と反応する活性水素を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第 27 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

30. 上記化合物（eb）は上記有機基（VIII）がメルカプト基を 1 個以上含有する基からなる化合物であり、上

記化合物 (f b) はエポキシ基を 1 個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第 27 項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

31. (1) その基中にアクリロキシ基、エポキシ基及びメルカプト基から選ばれる基を 1 個以上含有する有機基 (IX) を有し、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びエチニレン基から選ばれる有機基 (X) を 1 個以上有する化合物 (化合物 (g b)) と、有機基 (IX) と反応して二級アミノ基又はヒドロキシ基を有する化合物を生成し得る化合物 (化合物 (h b)) とを反応させるか、該化合物 (h b) とを反応させた後、上記化合物 (1)、上記化合物 (m) 及び上記化合物 (i) から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上の化合物とを同時又は逐次的に反応させて、その分子中に 2 個未満の二級アミノ基又はヒドロキシ基を有し、有機基 (X) を 1 個以上有する化合物 (合成物 T) を合成する工程、

(2) 合成物 T と、上記化合物 (j) 又は上記化合物 (b b) とを反応させて、その分子中に 2 個未満のイソシアネート基を有し、上記有機基 (X) を 1 個以上有する化合物 (合成物 U) を合成する工程及び

(3) 合成物 U と、上記化合物 (c)、上記化合物 (c-1)、上記化合物 (c b)、上記合成物 C 及び上記合成物 L から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

32. 上記化合物 (g b) は上記有機基 (IX) がエポキシ基を2個以上含有する基からなる化合物であり、上記化合物 (h b) はモノチオール化合物又はモノ二級アミノ化合物であることを特徴とする請求の範囲第31項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

33. 上記化合物 (g b) は上記有機基 (IX) がアクリロイル基を1個以上含有する基からなり、(メタ)アクリロイル基を1個以上有する化合物であり、上記化合物 (h b) は一級アミノ基を1個有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第31項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

34. 上記化合物 (g b) は上記有機基 (IX) がエポキシ基を1個以上含有する基からなり、(メタ)アクリロイル基を1個以上有する化合物であり、上記化合物 (h b) はエポキシ基と反応する活性水素を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第31項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

35. 上記化合物 (g b) は上記有機基 (IX) がアクリロイル基を1個以上含有する基からなり、ビニル基を1個以上有する化合物であり、上記化合物 (h b) は一級アミノ基を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第31項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

36. 上記化合物 (g b) は上記有機基 (IX) がメルカプト基を1個以上含有する基からなり、ビニル基を1個以上有する化合物であり、上記化合物 (h b) はエポキシ

基を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第31項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

37. (1) その分子中に一級アミノ基、二級アミノ基、ヒドロキシ基及びメルカプト基から選ばれる基(XI)を1個有し、アルコキシ基、アセトキシ基及びオキシム基から選ばれる加水分解性基が直接1個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物(化合物(ib))又はジルコアルミネート化合物と、上記化合物(j)又は上記化合物(bb)とを反応させて、その分子中に2個未満のイソシアネート基を有し、該加水分解性基が直接1個以上の珪素原子若しくはチタン原子に結合した化合物又はジルコアルミネート反応生成物(合成物V)を合成する工程及び

(2) 合成物Vと、上記化合物(c)、上記化合物(c-1)、上記化合物(cb)、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

38. (1) その分子中に一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びカルボキシル基から選ばれる基(XII)を1個有し、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基及びエチニレン基から選ばれる有機基(XIII)を1個以上有する化合物(化合物(jb))と、上記化合物(j)又は上記化合物(bb)とを反応させて、その分子中に2個未満のイソシアネート基を有

し、上記有機基(XIII)を1個以上有する化合物(合成物W)を合成する工程及び

(2) 合成物Wと、上記化合物(c)、上記化合物(c-1)、上記化合物(cb)、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物を反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

39. 上記化合物(jb)はヒドロキシ基を1個有し、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ビニル基又はエチニレン基を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第38項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

40. 上記化合物(jb)は一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基及びカルボキシ基から選ばれる基を1個有し、ビニル基又はエチニレン基を1個以上有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第38項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

41. 上記合成物O、上記合成物Q、上記合成物S、上記合成物U、上記合成物V又は上記合成物W(これらをグループ1という)と、上記化合物(c)、上記化合物(cb)、上記合成物C及び上記合成物Lから選ばれる1種又は2種以上の化合物若しくは合成物(これらをグループ2という)とを、グループ1がグループ2のヒドロキシ基、メルカプト基、一級アミノ基又は二級アミノ基に対して0.01～5当量の範囲で反応させることを

特徴とする請求の範囲第21項ないし第40項のいずれかに記載のウレタン系樹脂の製造方法。

42. 上記合成物O、上記合成物Q、上記合成物S、上記合成物U、上記合成物V及び上記合成物Wの群から選ばれる複数の合成物（これらをグループ3という）と、上記グループ2とを、グループ3がグループ2のヒドロキシ基、メルカプト基、一級アミノ基又は二級アミノ基に対して0.01～5当量の範囲で反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

43. 上記グループ3が上記合成物O、上記合成物S及び上記合成物Vから選ばれる1種若しくは2種以上の合成物（これらをグループ4という）と、上記合成物Q、上記合成物U及び上記合成物Wから選ばれる1種若しくは2種以上の合成物（これらをグループ5という）との組み合わせからなることを特徴とする請求の範囲第42項記載のウレタン系樹脂の製造方法。

44. 請求の範囲第23項、第31項又は第39項記載の方法で得られるウレタン系樹脂と、エポキシ基、アクリロイル基、ビニル基若しくはエチニレン基と反応し得る有機基(XIV)を有する珪素化合物、該有機基(XIV)を有するチタン化合物又はジルコアルミネート化合物とを反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

45. 請求の範囲第23項、第31項又は第39項記載の方法で得られるウレタン系樹脂と、エポキシ基若しく

はアクリロイル基と反応し得る有機基を有し、上記有機基(X)を1個以上有する化合物とを反応させる工程を有することを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法。

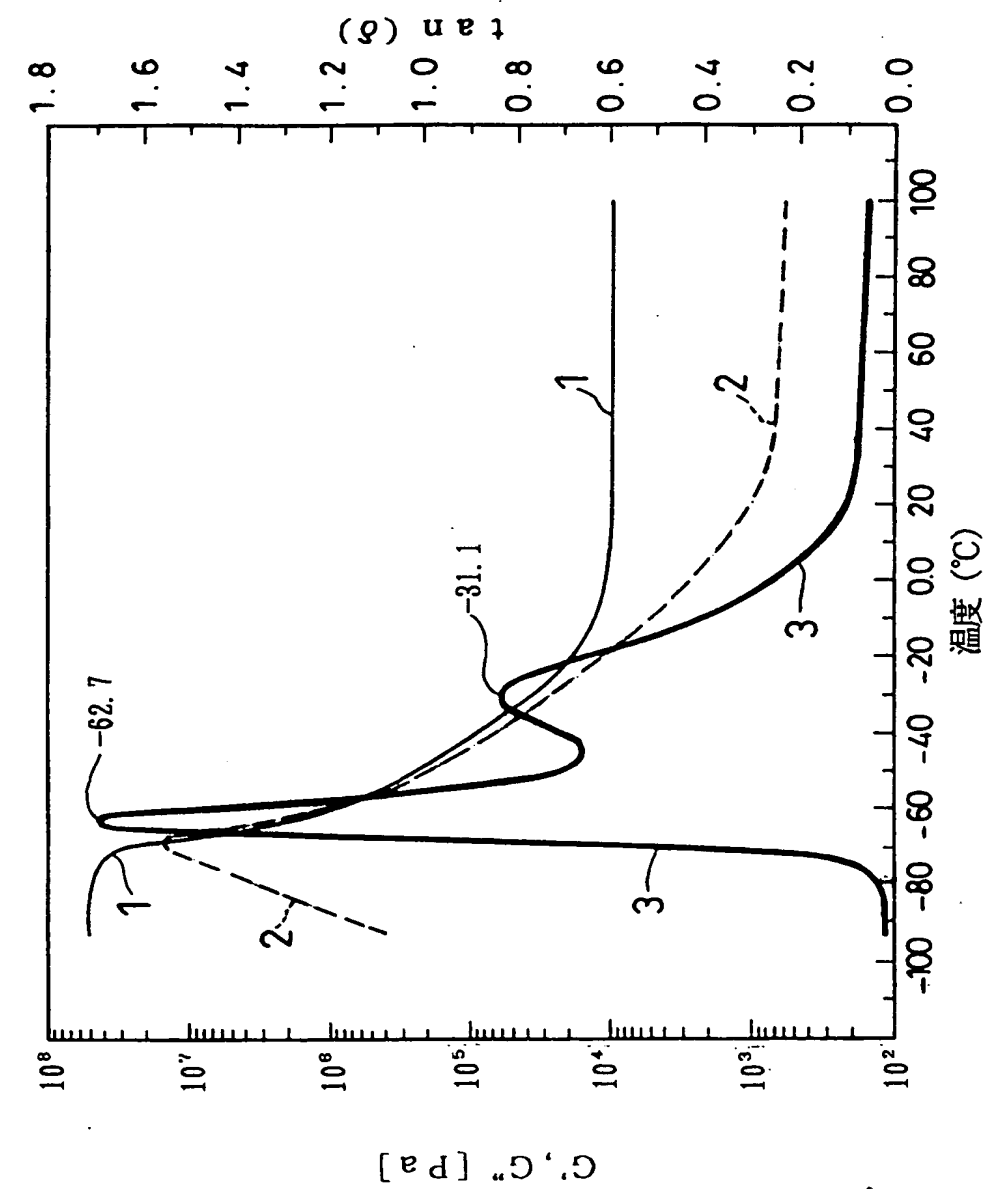


図1

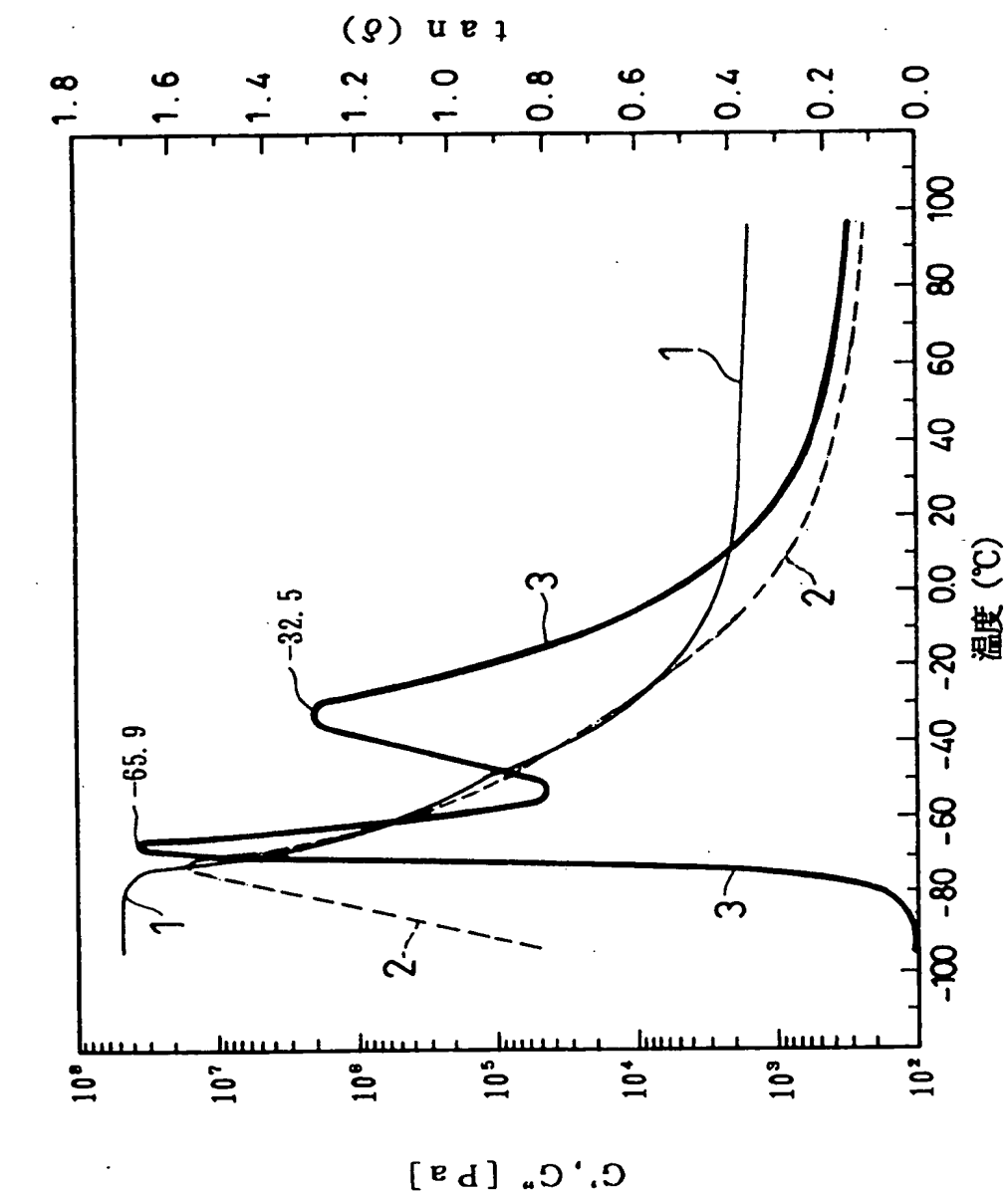


図2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08G18/83, C08G59/40, C08L63/00, C08L75/00, C08G77/458

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08G18/00-18/87, C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10,
C08L75/00-75/16, C08G77/00-77/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US, 4067844, A (Tremco Incorporated), 10 January, 1978 (10. 01. 78), Claims ; Examples & DE, 2754545, A1 & FR, 2375269, A1	1-46 49-52
X Y	JP, 63-68625, A (Henkel KGaA), 28 March, 1988 (28. 03. 88), Claims & DE, 3629237, A1 & EP, 261409, A1 & US, 4857623, A	1, 2, 4-46 49-52
X Y	JP, 51-73561, A (Inmont Corp.), 25 June, 1976 (25. 06. 76), Claims & DE, 2551275, A1 & US, 3979344, A & FR, 2292015, A1	1, 2, 4-46 49-52
X Y	JP, 2-99579, A (BASF Corp.), 11 April, 1990 (11. 04. 90), Claims & EP, 353551, A1 & US, 4889903, A	1, 2, 4-46 49-52

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 August, 1998 (28. 08. 98)	Date of mailing of the international search report 8 September, 1998 (08. 09. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02661

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-102287, A (BASF Corp.), 13 April, 1990 (13. 04. 90),	1, 2, 4-46
Y	Claims & EP, 355426, A1 & US, 4894426, A	49-52
X	JP, 3-140388, A (BASF Corp.), 14 June, 1991 (14. 06. 91),	1, 2, 4-46
Y	Claims & EP, 363685, A1 & US, 4954598, A & US, 5097053, A	49-52
X	JP, 3-281682, A (BASF Corp.), 12 December, 1991 (12. 12. 91),	1, 2, 4-46
Y	Claims & EP, 450105, A1	49-52
X	JP, 6-500584, A (Henkel KGaA), 20 January, 1994 (20. 01. 94),	1, 2, 4-46
Y	Claims & WO, 92/05227, A1 & EP, 549627, A1 & US, 5525654, A	49-52
X	JP, 5-505845, A (Coutoulds Coating (Holdings) Ltd.),	1, 2, 4-46
Y	26 August, 1993 (26. 08. 93), Claims & WO, 91/14747, A1 & EP, 521983, A1 & US, 5290601, A	49-52
X	JP, 3-63061, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 19 March, 1991 (19. 03. 91),	1, 2, 4-46
Y	Claims (Family: none)	49-52
X	JP, 8-53528, A (OSI Specialities, Inc.), 27 February, 1996 (27. 02. 96),	1, 2, 4-46
Y	Claims & EP, 676403, A1	49-52
Y	JP, 7-188634, A (Konishi Co., Ltd.), 25 July, 1995 (25. 07. 95), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 5-271389, A (Tilement Corp.), 19 October, 1993 (19. 10. 93), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 5-124017, A (Cemedine Co., Ltd.), 21 May, 1993 (21. 05. 93), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 5-9267, A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 19 January, 1993 (19. 01. 93), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 4-1220, A (Konishi Co., Ltd.), 6 January, 1992 (06. 01. 92), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 3-103426, A (Asahi Denka Kogyo K.K.), 30 April, 1991 (30. 04. 91), Claims (Family: none)	49-52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02661

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 63-273630, A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 November, 1988 (10. 11. 88), Claims (Family: none)	49-52
Y	JP, 63-273629, A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 November, 1988 (10. 11. 88), Claims (Family: none)	49-52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02661

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 48
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The contextual relation among the components is unclear, so that what constituents constitute the resin composition cannot be grasped specifically.
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The group of inventions of claims 1 to 45 pertains to processes for the preparation of specific urethane resins, while the group of inventions of claims 46 to 54 are considered as relating to those attained by adding a specific characteristic technical matter to the urethane resins prepared by the above processes and/or entirely different modified silicone resins. Such being the case, the two groups of inventions are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single technical concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G18/83, C08G59/40, C08L63/00, C08L75/00,
C08G77/458

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G18/00-18/87, C08G59/00-59/72,
C08L63/00-63/10, C08L75/00-75/16,
C08G77/00-77/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US, 4067844, A (Tremco Incorporated) 10. 1月. 1978 (10. 01. 78) クレーム、実施例&DE, 2754 545, A1&FR, 2375269, A1	1-46 49-52
X Y	JP, 63-68625, A (ヘンケル・コマンデイトゲゼルシャ フト・アウフ・アクティーン) 28. 3月. 1988 (28. 0 3. 88) 特許請求の範囲&DE, 3629237, A1&EP, 261409, A1&US, 4857623, A	1, 2, 4-46 49-52
X Y	JP, 51-73561, A (インモン・コーポレーション) 2 5. 6月. 1976 (25. 06. 76) 特許請求の範囲&DE, 2551275, A1&US, 3979344, A&FR, 229	1, 2, 4-46 49-52

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 08. 98

国際調査報告の発送日

08.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4 J

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	2015, A1	
X	J P, 2-99579, A (バスフ・コーポレーション) 11. 4	1, 2,
Y	月. 1990 (11. 04. 90) 特許請求の範囲&EP, 353	4-46
	551, A1&US, 4889903, A	49-52
X	J P, 2-102287, A (バスフ・コーポレーション) 13.	1, 2,
Y	4月. 1990 (13. 04. 90) 特許請求の範囲&EP, 35	4-46
	5426, A1&US, 4894426, A	49-52
X	J P, 3-140388, A (バスフ・コーポレーション) 14.	1, 2,
Y	6月. 1991 (14. 06. 91) 特許請求の範囲&EP, 36	4-46
	3685, A1&US, 4954598, A&US, 509705	49-52
	3, A	
X	J P, 3-281682, A (ビーエーエスエフ、コーポレーショ	1, 2,
Y	ン) 12. 12月. 1991 (12. 12. 91) 特許請求の範囲	4-46
	&EP, 450105, A1	49-52
X	J P, 6-500584, A (ヘンケル・コマンディットゲゼルシ	1, 2,
Y	ャフト・アウフ・アクチュン) 20. 1月. 1994 (20. 0	4-46
	1. 94) 請求の範囲&WO, 92/05227, A1&EP, 5	49-52
	49627, A1&US, 5525654, A	
X	J P, 5-505845, A (コートールズ コーティングス	1, 2,
Y	(ホールディングス) リミテッド) 26. 8月. 1993 (2	4-46
	6. 08. 93) 請求の範囲 &WO, 91/14747, A1&	49-52
	EP, 521983, A1&US, 5290601, A	
X	J P, 3-63061, A (三洋化成工業株式会社) 19. 3月.	1, 2,
Y	1991 (19. 03. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4-46
		49-52
X	J P, 8-53528, A (オーエスアイ・スペシャルティーズ・	1, 2,
Y	インコーポレーテッド) 27. 2月. 1996 (27. 02. 9	4-46
	6) 特許請求の範囲&EP, 676403, A1	49-52
Y	J P, 7-188634, A (コニシ株式会社) 25. 7月. 19	49-52
	95 (25. 07. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	J P, 5-271389, A (株式会社タイルメント) 19. 10	49-52
	月. 1993 (19. 10. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーな	
	し)	
Y	J P, 5-124017, A (セメダイン株式会社) 21. 5月.	49-52
	1993 (21. 05. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	J P, 5-9267, A (横浜ゴム株式会社) 19. 1月. 199	49-52
	3 (19. 01. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	J P, 4-1220, A (コニシ株式会社) 6. 1月. 1992	49-52
	(06. 01. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	J P, 3-103426, A (旭電化工業株式会社) 30. 4月.	49-52
	1991 (30. 04. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 63-273630, A (横浜ゴム株式会社) 10. 11 月. 1988 (10. 11. 88) 特許請求の範囲 (ファミリーな し)	49-52
Y	J P, 63-273629, A (横浜ゴム株式会社) 10. 11 月. 1988 (10. 11. 88) 特許請求の範囲 (ファミリーな し)	49-52

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの1の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 48 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
文脈上、各成分に係る記載の関係が不明であり、いかなる成分を構成成分とする樹脂組成物に関するものであるのか、特定して把握することができない。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの2の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-45に記載の発明は、特定のウレタン系樹脂の製造方法に係るものであり、請求の範囲46-54に記載の発明は、上記方法で製造されたウレタン系樹脂及び/または全く別異の変成シリコン樹脂にさらに特定の特徴的な技術事項を付加してなるものと認められ、単一の技術的概念を構成する連関した一群の発明であるものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。